



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0131342
(43) 공개일자 2014년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C01G 7/00 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7024467
(22) 출원일자(국제) 2013년03월01일
심사청구일자 2014년09월02일
(85) 번역문제출일자 2014년09월01일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2013/072044
(87) 국제공개번호 WO 2013/127358
국제공개일자 2013년09월06일
(30) 우선권주장
61/605,533 2012년03월01일 미국(US)

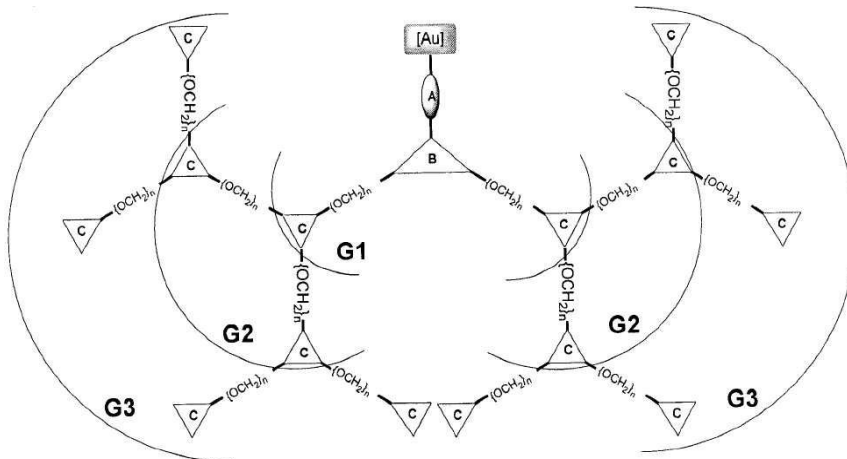
(71) 출원인
더 유니버시티 오브 홍콩
중국 홍콩 특별자치구 포크폴람 로드
(72) 발명자
얌, 웡 와, 비비안
중국, 홍콩, 샤 완 드라이브 23, 파인 그로브, 블
록 6, 플랫 씨
탕, 만 충, 코비
중국, 홍콩, 샤틴, 측 폭 향 빌리지, 블록 17, 2
층
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이건주, 김정훈

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 유기발광소자용 덴드리머 함유 발광 금(III) 화합물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 신규한 종류의 포화 또는 공액 덴드리머로서 사이클로메탈레이티드 트리텐테이트 금(III) 화합물에 배위결합된 적어도 하나의 강한 σ -공여기를 포함하며, 금(III) 화합물은 하기 일반 화학식(I)에 의해 나타낸 화학 구조를 포함하고,



(I)

상기 식에서, (a) [Au]는 사이클로메탈레이티드 트리텐테이트 금(III) 그룹이고; (b) 유닛 A는 σ -공여 화학 그룹이고; (c) 유닛 B는 덴드리머의 분지점을 포함하는 덴드론의 중심 부분이고; (d) 유닛 C는 덴드리머의 임의적인 표면 그룹이거나 덴드론이고; (e) $n = 0$ 또는 1인, 덴드리머를 제공한다.

(72) 발명자

찬, 메이 이, 매기

중국, 홍콩, 뉴 타운 플라자 페이즈 III 샬틴, 그
레빌리 코트, 블록 4, 18층, 플랫 씨

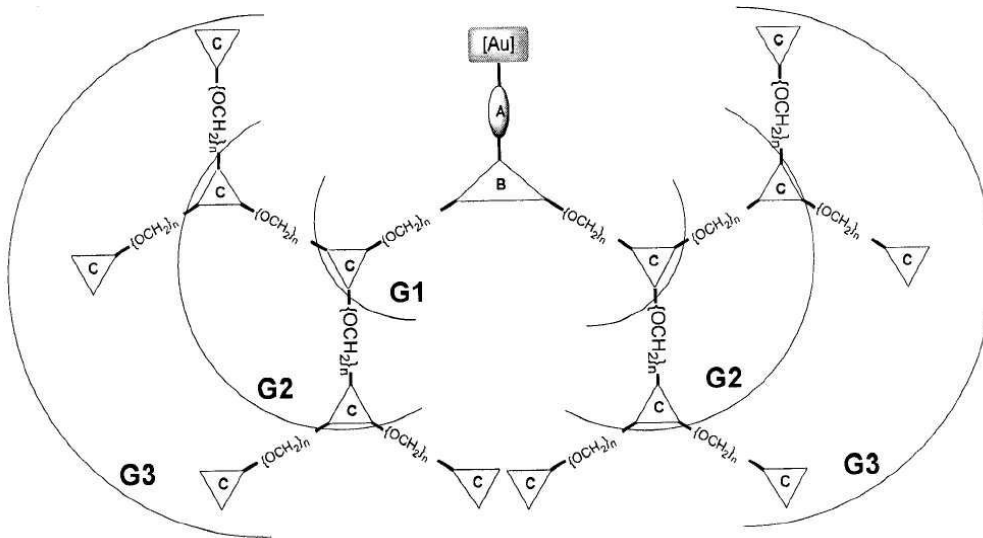
왕, 만 충, 키이스

중국, 홍콩, 뉴 테리토리즈, 칭 관 오, 메트로 시
티 페이즈 원, 블록 4, 42층, 플랫 지

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반 화학식에 의해 나타낸 화학 구조를 포함하는 발광 금(III) 화합물로서,



상기 식에서,

- (a) [Au]는 사이클로메탈레이티드 트리테네이트 금(III) 그룹이고;
- (b) 유닛 A는 σ -공여 화학 그룹이고;
- (c) 유닛 B는 덴드리머의 분지점을 포함하는 덴드론의 중심 부분이고;
- (d) 유닛 C는 덴드리머의 임의적인 표면 그룹이거나 덴드론이고;
- (e) $n = 0$ 또는 1인, 발광 금(III) 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 유닛 A는 알킬알키닐, 치환된 알킬알키닐, 아릴알키닐, 치환된 아릴알키닐, 헤테로아릴알키닐 및 치환된 헤테로아릴알키닐 중 적어도 하나를 포함하고, 및/또는.

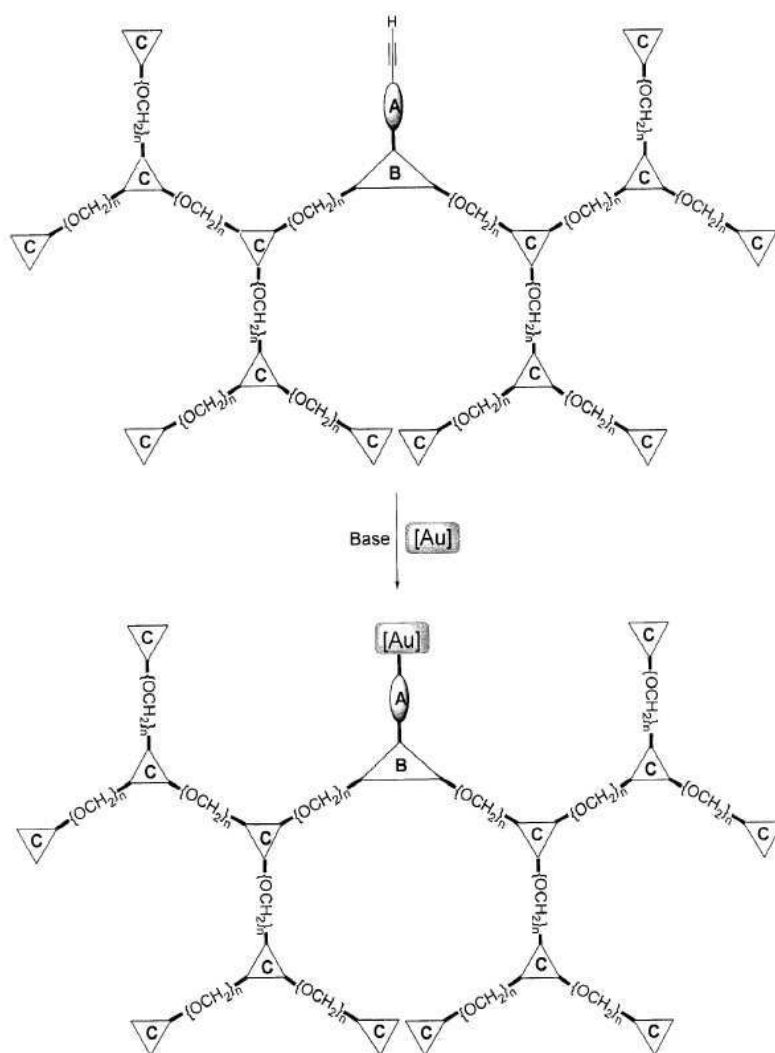
유닛 B 및 임의적인 유닛 C는 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹을 포함하고, 이들은 선택적으로 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 사이클로알킬, OR, NR_2 , SR, $C(OR)$, $C(OR)OR$, $C(OR)NR_2$, CN, CF_3 , NO_2 , SO_2 , SOR, SO_3R , 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹으로 치환된 것을 포함하고, 바람직하게 유닛 B 및 유닛 C는 벤젠, 페닐 유도체, 피리딘 또는 피리딜 유도체를 포함하고, 여기서 R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 또는 사이클로알킬인 것을 특징으로 하는 발광 금(III) 화합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금(III) 화합물은 기관층 상에 박막 층으로서 증착되고 상기 박막 층은 스핀 코팅법 또는 잉크젯 인쇄법에 의해 증착되고, 및/또는 상기 화합물은 380 내지 1050nm의 범위에서 광발광 특성을 가지며, 및/또는 상기 화합물은 진류의 흐름 및 강한 전계에 대한 반응으로서 빛을 발하고, 및/또는 상기 화합물은 OLED를 제작하기 위해 사용되며, 바람직하게 상기 금(III) 화합물은 OLED의 발광층으로서 작용하며, 보다 바람직하게 상기 금(III) 화합물은 OLED의 발광층에서 도판트로서 작용하고, 가장 바람직하게 상기 화합물의 방출에너지는 금(III) 화합물 도판트의 농도에 따라 변화하고, 또는 상기 금(III) 금속 화합물은 발광 소자의 발광 층 내에 포함된 도판트인 것을 특징으로 하는 발광 금(III) 화합물.

청구항 4

금(III) 금속 그룹에 배위결합된 적어도 하나의 강한 σ -공여 그룹과 사이클로메탈레이트 트리텐테이트 리간드로 발광 화합물을 제조하는 방법으로서, 하기 반응식을 포함하며,



상기 식에서,

(a) 유닛 A는 알킬알키닐, 치환된 알킬알키닐, 아릴알키닐, 치환된 아릴알키닐, 헤테로아릴알키닐 및 치환된 헤테로아릴알키닐 중 적어도 하나를 포함하고;

(b) 유닛 B 및 임의적인 유닛 C는 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹을 포함하고, 이들은 선택적으로 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 사이클로알킬, OR, NR_2 , SR, C(0)R , C(0)OR , C(0)NR_2 , CN, CF_3 , NO_2 , SO_2 , SOR, SO_3R , 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹으로 치환된 것을 포함하고, 바람직하게 유닛 B 및 유닛 C는 벤젠, 페닐 유도체, 피리딘 또는 피리딜 유도체를 포함하고, 여기서 R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 또는 사이클로알킬인 것을 특징으로 하는 발광 화합물 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 발광 화합물이 제조되는 것을 특징으로 하는 발광 화합물 제조방법.

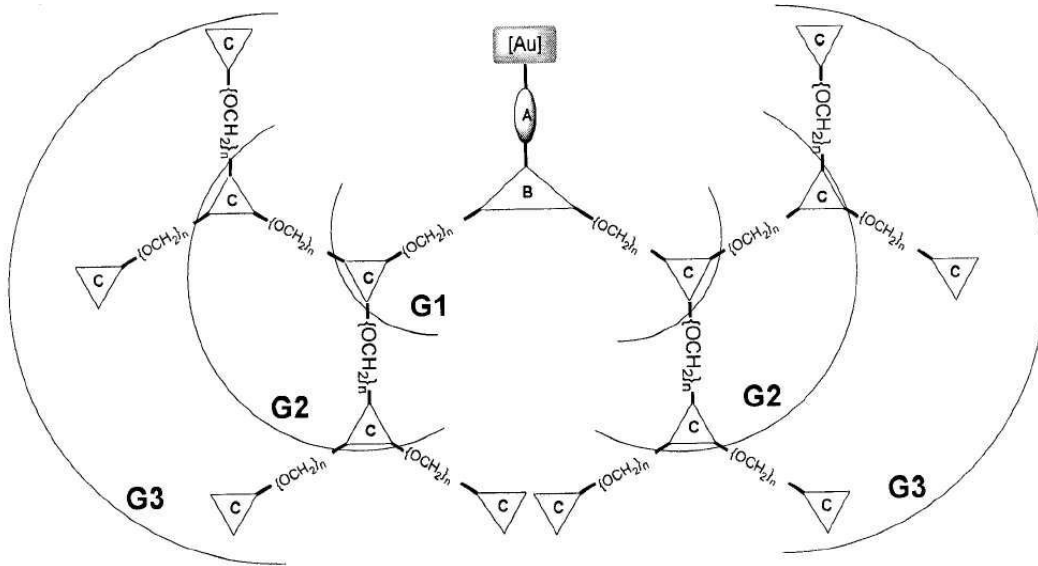
청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금(III) 금속 그룹은 발광 소자의 발광층을 포함하고, 및/또는 상기 금(III) 금속 그룹은 발광 소자의 층을 포함하고, 및/또는 상기 금(III) 금속 화합물은 발광 소자에 포함되는 도판트인 것을 특징으로 하는 발광 화합물 제조방법.

청구항 7

에노드층, 정공전달층, 발광층, 전자전달층 및 캐소드층을 포함하는 규칙 구조(ordered structure)를 가지는 발광 소자로서,

상기 발광층은 하기 일반 화학식에 의해 나타내어지는 화학 구조를 가지는 금(III) 화합물을 포함하며,



상기 식에서,

(a) 유닛 A는 알킬알킬닐, 치환된 알킬알킬닐, 아릴알킬닐, 치환된 아릴알킬닐, 헤테로아릴알킬닐 및 치환된 헤테로아릴알킬닐 중 적어도 하나를 포함하고;

(b) 유닛 B 및 임의적인 유닛 C는 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹을 포함하고, 이들은 선택적으로 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 사이클로알킬, OR, NR₂, SR, C(0)R, C(0)OR, C(0)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹으로 치환된 것을 포함하고, 바람직하게 유닛 B 및 유닛 C는 벤젠, 페닐 유도체, 피리딘 또는 피리딜 유도체를 포함하고, 여기서 R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 또는 사이클로알킬인 것이거나,

또는 상기 발광층은 상기 선행하는 청구항들 중 어느 한 항에 따른 방법에 따라 제조된 금(III) 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 발광층은 적어도 하나의 용액 처리 기술을 사용하여 제조되는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 종류의 사이클로메탈레이티드(cyclometalated) 트리텐테이트 금(III) 화합물들을 포함하는 덴드리머들 및 이들 화합물들의 합성방법에 관한 것이다. 이들 용액-처리가 가능한 화합물들은 인광 유기 발광소자(OLED)에 발광 물질로서 사용될 수 있다.

배경기술

[0002] 저비용, 경량, 낮은 작동 전압, 높은 휘도, 견고성, 색 가변성, 넓은 시야각, 플렉시블 기판 상에 제조의 용이성, 및 낮은 에너지 소비의 장점들을 가지고 있으므로 OLED는 평판 디스플레이 기술 및 고체상 조명(solid-state lighting)을 위한 매우 유력한 후보군으로 간주된다. 특히, 인광 중금속 착화합물은 상대적으로 긴 삼중

항 여기상태 발광 수명과 높은 발광 양자 수율 때문에 OLED 제조에 있어 중요한 물질 군이다. 중금속 중심의 존재는 강한 스핀궤도결합을 효과적으로 야기할 수 있고, 이는 실온에서 인광을 통해 단일항 여기상태로부터 바닥상태로의 이완이 뒤따르는 가장 낮은 에너지의 삼중항 여기상태까지의 계간 전이(intersystem)를 촉진할 수 있다. 이는 OLED의 내부 양자 효율을 100%까지 4배 증진시키는 결과를 가져온다.

[0003] 전형적으로, OLED는 두 개의 전극 사이에 놓인 반도체의 여러 층들로 구성된다. 캐소드는 진공 증착에 의해 증착된 낮은 일함수 금속 또는 금속 합금으로 이루어지는 반면에 애노드는 인듐-주석 산화물(ITO)과 같은 투명 전도체이다. DC 전압이 인가되면 ITO 애노드에 의해 주입된 정공과 금속 캐소드에 의해 주입된 전자가 재결합하면서 엑시톤을 형성한다. 이어서 엑시톤의 이완이 일어나면서 전계발광이 발생하게 된다.

[0004] 상기 획기적인 발견은 이 분야의 급격한 성장을 야기하였고 최초의 상업화된 상품 출시까지 이어졌는데 이는 두 가지 선구적인 시도들로부터 시작되었다. 1987년, 탕(Tang)과 반슬라이크는 [Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)]에서 진공증착된 이중층 구조이며, 트리스(8-하이드록시퀴놀린)알루미늄(Alq3)이 발광층과 전자전달층 모두에 사용된 저분자 필름의 사용을 제안하였다. 이후 최초의 중합체 발광 소자는 1990년에 버로우에 의해 개척되었는데, 폴리(p-페닐렌비닐렌)(PPV)으로부터 황색-녹색 전계발광을 얻을 수 있음이 문헌 [Burroughs, J. H.; Bradley, D. D. C; Brown, A. R.; Marks, N.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. Nature 347, 539 (1990)]에 개시되었다. 그 이후부터 수많은 새로운 전계발광 저분자계 및 중합체 발광물질들이 개선된 발광 특성을 가지는 것으로 조사되었다. 발광물질로서 중합체를 사용하는 것의 주된 잇점은 대부분의 유기 용매에 잘 용해된다는 점과 소자가 저비용으로 스핀 코팅법, 스크린 인쇄법, 또는 잉크젯 인쇄법과 같은 효과적인 습식 처리 기술(wet processing techniques)을 사용하여 용이하게 제조될 수 있다는 점이다 [Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. Curr. Opin. Solid State Mat. Sci. 2, 236 (1997)].

[0005] 저분자 및 중합체 물질의 개발과는 별개로, 최근 발광물질로서 덴드리머의 디자인 및 합성 시도들은 새롭고 흥미로운 시사점을 제공한다. 덴드리머는 크기와 수가 잘 정의된 말단기들(peripheral groups)을 가지는 반복 단위(덴드론)로 구성된 분지된 거대분자이다. 이들 물질들은 전형적으로 중심 유닛, 이를 감싸는(포위) 덴드론, 및 말단기들의 세 개의 부분들로 구성된다. 상기 포위 덴드론의 가지 레벨이 덴드리머의 세대를 결정하며, 포위 덴드론의 표면에 결합된 말단기들이 덴드리머의 분자간 상호작용, 용해도, 속도, 및 가공성을 조절할 수 있다. 덴드리머의 발광 발색단이 덴드리머의 중심에, 포위 덴드론 내에, 또는 말단기들에 위치할 수 있다. 전형적으로, 발광 발색단은 중심 유닛에 결합된다. 일반적으로, 덴드리머는 공액 덴드론과 포화 덴드론의 두 개의 종류로 분류될 수 있다. 공액 덴드론 또는 공액 덴드리머의 분지점은 완전히 공액되어야 하지만 필수적으로 비편재화되어야 하는 것은 아니다 [Burn, P. L.; Lo, S. C; Samuel, I. D. W. Adv. Mater. 19, 1675 (2007)].

[0006] 이러한 두드러진 특징 덕분에 덴드리머는 OLED의 제조시 우수한 후보군이다. 중합체와 달리, 덴드리머는 잘 정의된 구조(well-defined structure)와 정확한 분자량을 나타내므로 생성물의 순도를 잘 제어할 수 있고 재생산이 가능한데, 이 두 가지 특징이야말로 상업화에 결정적인 요소이다. 또한, 덴드리머가 대부분의 유기 용매에서의 높은 용해성을 갖는 점은 스핀 코팅법이나 잉크젯 인쇄법과 같은 용액 처리 기술에 의해 소자를 제조할 수 있는 가능성을 열어준다. 이는 이 기술이 대면적 디스플레이와 고체상 조명 패널의 패터닝에 필수적일 뿐만 아니라 저분자계 OLED를 제조하는데 필요한 고비용의 고온 진공 증착 기술의 사용을 피할 수 있도록 해주기 때문이다. 보다 중요하게는, 덴드리머 세대는 분자간 상호작용(intermolecular interactions)을 제어할 수 있다. 분자간 상호작용은 OLED의 효율성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 사실상, 많은 이미터들이 용액 상에서 강한 발광 특성들을 보인다. 그러나, 고체상에 존재하는 강한 분자간 상호작용은 2량체, 엑시머, 또는 집합체를 형성하게 하고 이는 OLED의 효율을 떨어뜨린다. 높은 전류 밀도에서, 삼중항-삼중항 소멸은 훨씬 더 낮은 성능으로 이어진다. 이들 특성에 비춰보면, 부피가 큰 말단기들을 도입하면 분자들을 서로 떨어져 있게 할 수 있으므로 이러한 문제를 피할 수 있다. 나아가, 중심, 덴드리머, 및 말단기의 종류를 다르게 선택하여 조합하는 것만으로도 발광 색깔을 미세하게 조정할 수 있다. 예컨대, 서로 다른 중심에 결합된 동일한 분지(branching) 수준의 포위 덴드론과 표면기들을 갖는 화합물은 다른 색으로 발광될 수 있다. 이들 거대분자의 유리 전이온도는 보통 높아서 소자에 양호한 동작 안정성을 부여한다 [Liu, D.; Li, J. Y. J. Mater. Chem. 19, 7584 (2009)].

[0007] 발광물질로서 덴드리머를 갖는 최초의 OLED는 Wang et al.에 의해 문헌[Wang, P. W.; Liu, Y. J.; Devadoss, C; Bharathi, P.; Moore, J. S. Adv. Mater. 8, 237 (1996)]에서 제안되었습니다. 이들 덴드리머는 고휘광 중심으로 9, 10-비스(페닐에틸닐)-안트라센을, 전자포획을 위한 포위 덴드론으로서 페닐아세틸렌을, 그리고 용해도를 유지시켜주는 말단기로서 3차 부틸기를 포함한다. 그러한 소자는 480 및 510nm에서 두 개의 주요 광발광

밴드를, 600 nm에서는 넓고 구조가 없는(structureless) 발광 밴드를 나타냈으나 소자 성능이 다소 낮고 어떠한 효율 데이터도 보고되지 않았다. 나중에, Halim et al은 PPV 구조에 기초하여 공액 발광 덴드리머 패밀리를 보고하였다 [Halim, M.; Pillow, N. G; Samuel, I. D. W; Burn, P. L. Adv. Mater. 11, 371 (1999)]. 이들 덴드리머는 청색 발광을 위해 디스티릴벤젠 중심, 스틸벤 덴드론, 및 용액 처리 특성을 위한 t-부틸 말단기로 구성된다. 덴드리머의 3 세대 모두를 클로로포름 용액으로부터 스핀-코팅되어 비정질 박막 필름을 형성할 수 있으며, 이는 광발광 스펙트럼에서 청색 발광을 나타낸다. 제1 세대 덴드리머에 대한 전계발광 스펙트럼에서 적색 이동이 관찰되었다. 점점 부피가 큰 그룹들로 덴드리머의 다른 세대들을 형성함으로써, 농도 쿼칭 효과가 실질적으로 억제되었다. 이는 덴드리머가 효과적으로 분자간 상호작용을 저해할 수 있고 2량체, 엑시머 또는 집합체의 형성을 막을 수 있을 보여준다.

[0008]

용액 처리가능한 형광 OLED가 구현되었으나 일반적으로 그 효율은 0.1% 정도로 매우 낮다. 소자 성능을 향상시키기 위해, 단일항 및 삼중항 여기 상태를 혼합하기 위해 스핀케도결합을 사용하는 것이 바람직하다. 한편, OLED에 중금속 착화합물을 사용하는 것은 순전히 유기 물질에 대해 바람직하다. 최근에는 이리듐(III) 착화합물을 함유하는 일련의 녹색 발광 카르바졸 공액 덴드리머가 Ding et al.에 의해 보고되었다[Ding, J. Q.; Gao, J.; Cheng, Y.; Xie, Z; Wang, L. X.; Ma, D.; Jing, X. B.; Wang, F. S. Adv. Funct. Mater. 16, 571 (2006)]. 수지상 구조를 택함으로써, 높은 용해성, 비-도핑(non-doped), 저비용의 용액 처리가능한 OLED를 얻을 수 있다. 덴드론의 크기를 증가시키면 분자간 상호작용이 현저히 감소되고 카르바졸의 양호한 정공전달 특성을 얻을 수 있다. 10.3%의 피크 외부 양자 효율(EQE)과 34.7 cd A^{-1} 의 전류 효율(CE)을 포함하는 뛰어난 소자 성능을 비-도핑 녹색 OLED에 대해 얻을 수 있었다. 이리듐(III) 착화합물을 함유하는 적색-발광 트리페닐아민 덴드리머가 또한 2007년에 보고되었다 [Zhou, G. J.; Wang, W. Y; Yao, B.; Xie, Z. Y; Wang, L. X. Angew. Chem. Int. Ed. 46, 1 149 (2007).]. 트리페닐아민 덴드론의 연장된 π -공액계는 최고 준위 점유 분자 오비탈(HOMO) 레벨을 올려주고, 전자가 풍부한 트리페닐아민 잔기는 애노드로부터의 효율적인 정공 주입을 촉진한다. 유사한 국제조명위원회(CIE) 색을 갖고 있는 진공증착된 소자와 비교하여 각각 7.4% 및 3.7 cd A^{-1} 이상의 높은 소자 EQE와 CE에 도달하였다. 이는 덴드리머가 용액 처리가능한 OLED를 위한 유망한 발광 물질 중 하나임을 지시한다.

[0009]

전기인광 물질, 특히 중금속 중심을 갖는 금속 착화합물에 대한 관심이 증가하였지만, 대부분의 개발 작업은 이리듐(III), 플래티늄(II) 및 루테튬(II)을 사용하는 것에 초점이 맞추어졌고 다른 금속 중심에 대해서는 연구가 거의 되지 않았다. 충분한 발광 특성을 나타내는 것으로 알려진 동전자 플래티늄(II) 화합물과 달리, 발광 금(III) 착화합물들의 예에 대해서는 아주 적은 수만이 보고되었는데 이는 아마도 금(III) 금속 중심의 낮은 에너지 d-d 리간드 장(LF) 상태 및 친전자성에 기인한 듯하다. 금(III) 착화합물의 발광성을 향상시키는 하나의 방법은 강한 σ -공여 리간드의 도입인데 이는 문헌 [Yam, V. W. W.; Choi, S. W. K.; Lai, T. F.; Lee, W. K. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1001 (1993)].에 처음으로 제시되었으며 여기서 안정한 금(III) 아릴 화합물들을 합성하였고 상온에서 흥미로운 광발광 특성을 나타내는 것이 개시되었다. 그 후, Yam 외의 저자들은 다수 문헌에서 다양한 강한 σ -공여 알킬닐 리간드들을 사용하여 일련의 비스-사이클로메탈레이티드 알킬닐 금(III) 화합물들을 합성하였으며, 모든 화합물들이 상온과 낮은 온도에서 우수한 발광 거동을 나타냄을 발표하였다 [Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C; Hung, L.-L.; Zhu, N. Angew. Chem. Int. Ed. 44, 3107 (2005); Wong, K. M.-C; Hung, L.-L.; Lam, W. H.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. J. Am. Chem. Soc. 129, 4350 (2007); Wong, K. M.-C; Zhu, X.; Hung, L.-L.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W.; Kwok, H. S. Chem. Commun. 2906 (2005)]. 최근에는 사이클로메탈레이티드 알킬닐 금(III) 착화합물들의 인광 물질의 새로운 종류가 보고되었고 기상증착법에 의해 제작되었다 [Au, V. K.-M.; Wong, K. M.-C; Tsang, D. P.-K.; Chan, M. Y; Yam, V. W.-W. J. Am. Chem. Soc. 132, 14273 (2010)]. 최적화된 OLED는 11.5%의 EQE와 37.4 cd A^{-1} 의 CE에 달하였다. 이는 알킬닐 금(III) 착화합물들이 효율 및 열안정성의 측면에서 유망한 인광 물질임을 암시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

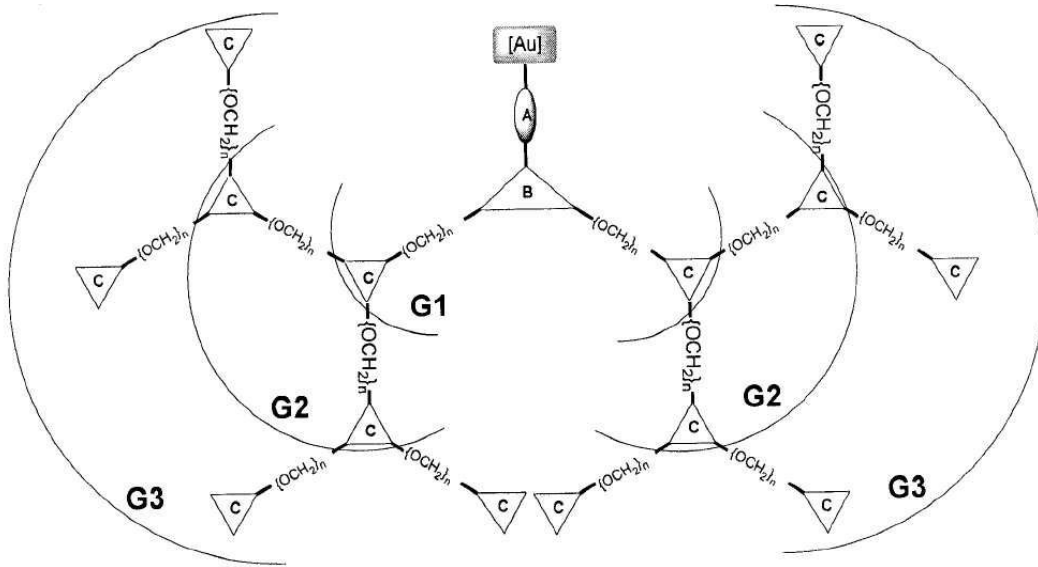
[0010]

본 발명은 발광 금(III) 덴드리머의 디자인, 합성, 및 광발광 거동 및 용액-처리 기술(solution-processing techniques)을 사용하여 고효율 덴드리머 OLED를 생산할 수 있는 소자 제조방법에 대해 기술한다. 이들 소자는 적어도 하나의 강한 σ -공여기와 사이클로메탈레이티드 트리테네이트 금(III) 화합물을 포함하는, 포화 및 공액 덴드리머들을 조합한다. 이러한 신규한 소자는 공지된 OLED의 한계를 나타내지 않는 인광계 OLED를 얻기 위

해 저비용, 고효율, 용액-처리 기술을 사용하여 제작할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 구체예들은 신규한 발광 사이클로메탈레이티드(cyclometalated) 금(III) 텐드리머들 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 다른 구체예들은 상기 신규한 발광 금(III) 텐드리머들을 이용한 OLED에 관한 것이다.
- [0012] 상기 신규한 발광 금(III) 텐드리머들은 금(III) 금속 중심에 배위결합된 하나의 강한 σ -공여기를 함유하는, 포화 또는 공액 텐드리머들일 수 있다.
- [0013] 상기 신규한 발광 금(III) 텐드리머들은 하기 일반 화학식에 도시된 바와 같은 화학 구조를 가진다.



- [0014]
- [0015] 상기 식에서,
- [0016] (a) [Au]는 사이클로메탈레이티드 트리텐테이트 금(III) 그룹(group)이고;
- [0017] (b) 유닛 A는 σ -공여 화학 그룹이고;
- [0018] (c) 유닛 B는 텐드리머의 분지점(branch point)을 포함하는 텐드론의 중심 부분이고;
- [0019] (d) 유닛 C는 텐드리머의 임의적인 표면 그룹이거나 텐드론이고;
- [0020] (e) $n = 0$ 또는 1임.

[0021] 본 발명에 따르면, 이들 신규한 발광 금(III) 텐드리머들은 광-여기에 따른 삼중항 들뜬 상태를 통해서 강한 광 발광성을 나타내거나 DC 전압을 가함에 따라 삼중항 엑시톤을 통해서 전계발광성을 나타낸다. 본 발명의 구체예들에 따른 이들 화합물들은 디클로로메탄과 클로로포름과 같은 통상적인 유기 용매들에서 잘 용해된다. 또한, 상기 화합물들은 스핀-코팅법 또는 잉크젯 인쇄법 또는 다른 공지된 제작 방법에 의한 박판 필름 증착용 호스트 매트릭스로 도핑될 수 있다. 몇몇 구체예들에서, 상기 화합물들은 전계발광을 생성하기 위한 인광 이미터 또는 도판트로서 OLED의 제조에 사용될 수 있다.

[0022] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 구체예에 따르면, 사이클로메탈레이티드 금(III) 텐드리머들은 OLED(100)의 발광층(106) 내에 포함될 수 있다. OLED(100)는 캐소드층(102), 전자전달층(104), 발광층(106)으로서 발광 금(III) 화합물, 정공전달층(108), 및 글래스 기판(112) 상에 놓인 애노드층(110)을 추가로 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 유기 EL 소자의 기본 구조에 대한 개략적인 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 298K 온도에서의 디클로로메탄 중의 화합물 1 내지 화합물 3에 대한 UV-가시 흡수 스펙트럼을 보여준다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 298K 온도에서의 디클로로메탄 중의 화합물 4, 화합물 5, 화합물 9, 화합물 10 및 화합물 11에 대한 UV-가시 흡수 스펙트럼을 보여준다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 298K 온도에서의 디클로로메탄 중의 화합물 6 내지 화합물 8에 대한 UV-가시 흡수 스펙트럼을 보여준다.

도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 298K 온도에서의 디클로로메탄 중의 화합물 12 및 화합물 13에 대한 UV-가시 흡수 스펙트럼을 보여준다.

도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 298K 온도에서의 디클로로메탄 중의 화합물 1 내지 화합물 3에 대한 정규화된 광발광 스펙트럼을 보여준다. 발광 파장에 대한 계기 보정은 일체 적용되지 않았다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 298K 온도에서 다른 농도(wt%)에서 PMMA로 도핑된 화합물 2를 갖는 박막필름에 대한 정규화된 광발광 스펙트럼을 보여준다. 발광 파장에 대한 계기 보정은 일체 적용되지 않았다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 298K 온도에서 다른 농도(wt%)에서 PMMA로 도핑된 화합물 3을 갖는 박막필름에 대한 정규화된 광발광 스펙트럼을 보여준다. 발광 파장에 대한 계기 보정은 일체 적용되지 않았다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 298K 온도에서의 디클로로메탄 중의 화합물 4, 화합물 5 및 화합물 11에 대한 광발광 스펙트럼을 보여준다. 발광 파장에 대한 계기 보정은 일체 적용되지 않았다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 298K 온도에서의 디클로로메탄 중의 화합물 6 내지 화합물 8에 대한 정규화된 광발광 스펙트럼을 보여준다. 발광 파장에 대한 계기 보정은 일체 적용되지 않았다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 298K 온도에서의 디클로로메탄 중의 화합물 12 및 화합물 13에 대한 정규화된 광발광 스펙트럼을 보여준다. 발광 파장에 대한 계기 보정은 일체 적용되지 않았다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 298K 온도에서 다른 농도(wt%)에서 PMMA로 도핑된 화합물 4의 박막필름에 대한 정규화된 광발광 스펙트럼을 보여준다. 발광 파장에 대한 계기 보정은 일체 적용되지 않았다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 2를 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 3을 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 4를 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

도 16은 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 5를 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

도 17은 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 6을 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

도 18은 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 7을 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

도 19는 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 8을 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

도 20은 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 9를 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

도 21은 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 10을 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

도 22는 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 11을 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

도 23은 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 12를 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

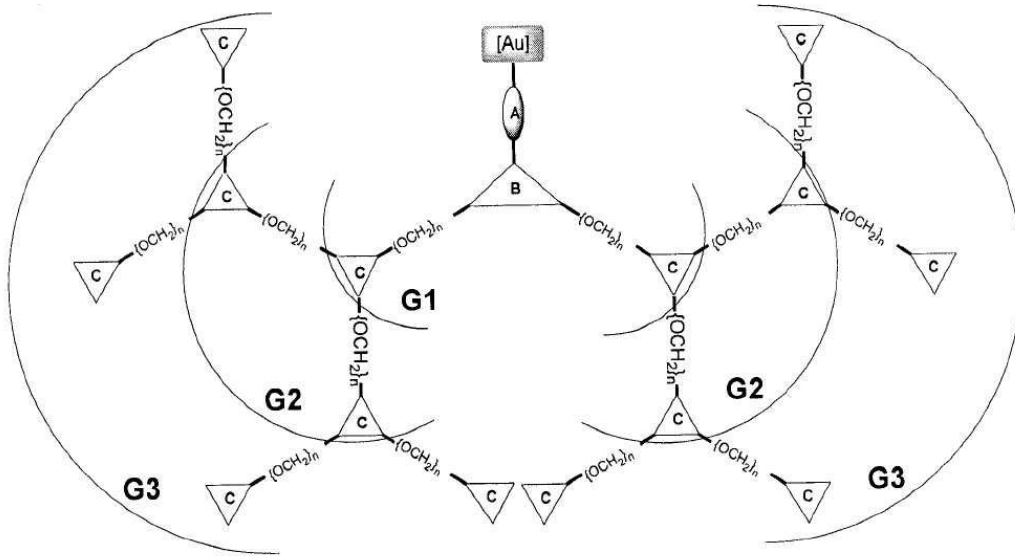
도 24는 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 13을 갖는 소자의 전계발광 스펙트럼을 보여준다.

도 25는 본 발명의 일실시예에 따른, 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 4를 갖는 소자의 a) 전류효율, b) 전력 효율, 및 c) 외부 양자 효율을 보여준다.

도 26a 및 26b는 화합물 1 내지 화합물 13의 화학 구조식을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명은 사이클로메탈레이티드 트리텐테이트 금(III) 금속 중심에 배위결합된 하나의 강한 σ -공여기를 함유하는, 포화 및 공액 텐드리머들의 신규한 종류에 관한 합성 및 발광 연구에 관한 것이다. . 상기 화합물들은 하기 일반 화학식에 도시된 바와 같은 화학 구조를 가진다.



상기 식에서,

(a) [Au]는 사이클로메탈레이티드 트리텐테이트 금(III) 화합물을 나타내고;

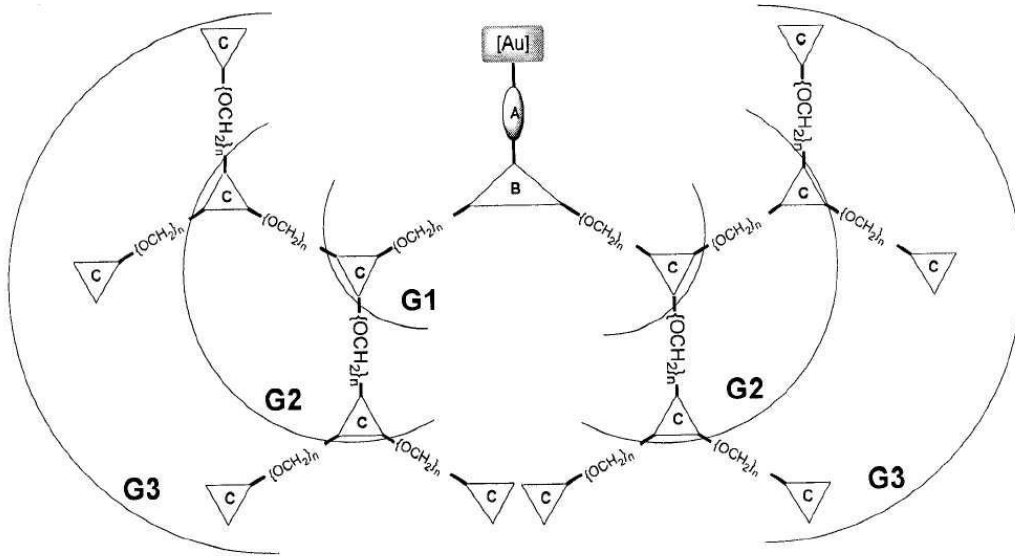
(b) 유닛 A는 보조 리간드(ancillary ligand)일 수 있는 σ -공여기이고;

(c) 유닛 B는 텐드리머의 분지점과 텐드론의 중심 부분이고;

(d) 유닛 C는 텐드리머의 임의적인 표면 그룹이거나 텐드론이고;

(e) $n = 0$ 또는 1임.

[0032] 하기 일반 화학식에 의해 나타낸 화학구조를 포함하는 발광 금(III) 화합물에 관한 것이다.



- [0033]
- [0034] 상기 식에서,
- [0035] (a) [Au] 는 사이클로메탈레이티드 트리덴테이트 금(III) 그룹이고;
- [0036] (b) 유닛 A는 σ -공여 화학 그룹이고;
- [0037] (c) 유닛 B는 덴드리머의 분지점을 포함하는 덴드론의 중심 부분이고;
- [0038] (d) 유닛 C는 덴드리머의 임의적인 표면 그룹이거나 덴드론이고;
- [0039] (e) $n = 0$ 또는 1임.

[0040] 본 발명에 따른 구체예에서, 유닛 A는 알킬알키닐, 치환된 알킬알키닐, 아릴알키닐, 치환된 아릴알키닐, 헤테로아릴알키닐 및 치환된 헤테로아릴알키닐 중 적어도 하나를 포함한다.

[0041] 본 발명에 따른 구체예에서, 유닛 B 및 임의적인 유닛 C는 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹을 포함하고, 이들은 선택적으로 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 사이클로알킬, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹으로 치환된 것을 포함하고, 바람직하게 B 및 C는 벤젠, 페닐 유도체, 피리딘 또는 피리딜 유도체를 포함하고, 여기서 R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 또는 사이클로알킬이다.

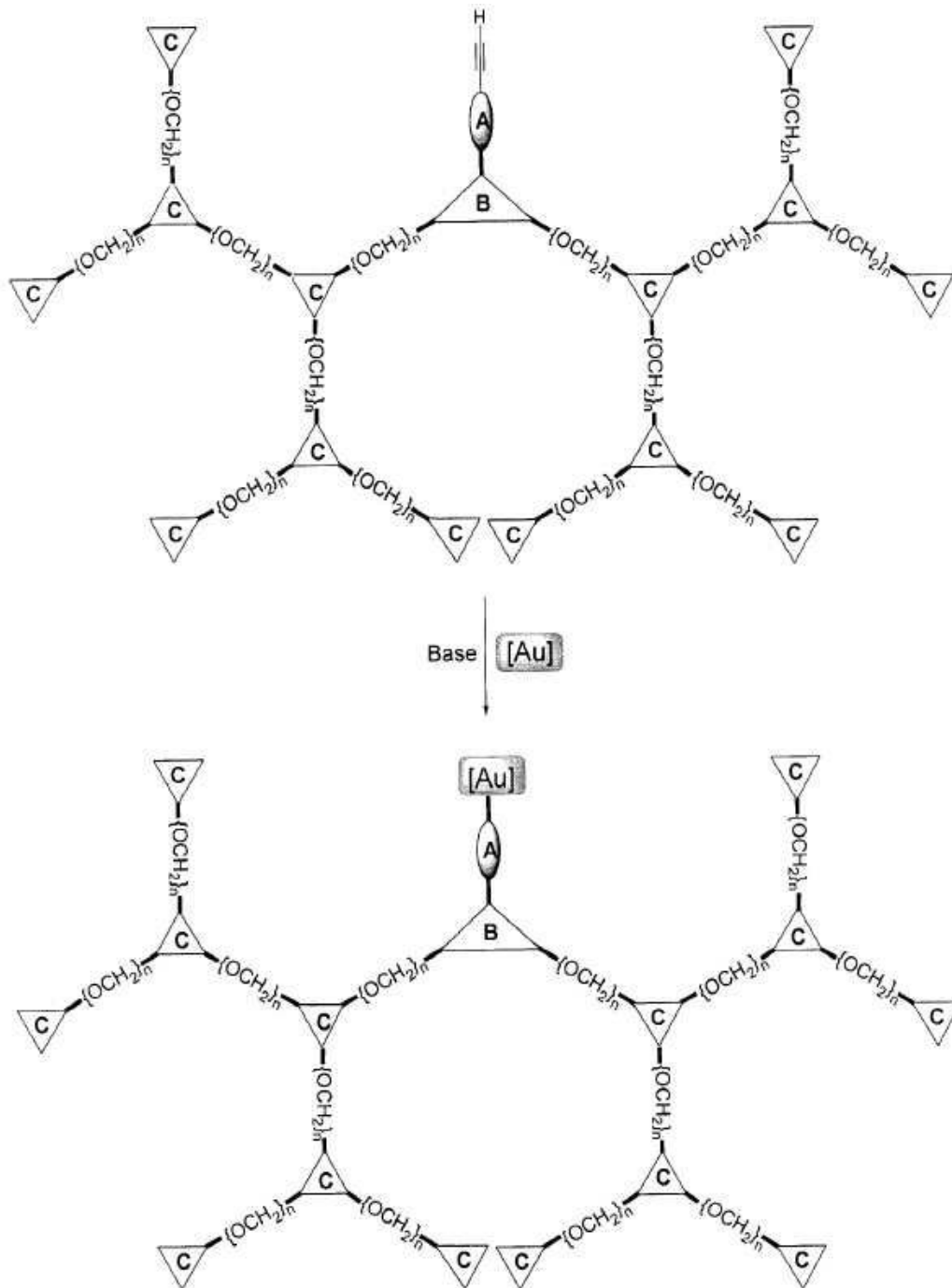
[0042] 본 발명에 따른 구체예에서, 금(III) 화합물은 기관층 위에 박막 층으로서 증착되고, 상기 박막 층은 스핀 코팅법 또는 잉크젯 인쇄법에 의해 증착된다.

[0043] 본 발명에 따른 구체예에서, 금(III) 화합물은 380 내지 1050nm의 범위에서 광발광 특성을 갖는다.

[0044] 본 발명에 따른 구체예에서, 금(III) 화합물은 전류가 통과하거나 강한 전계가 형성되면 이에 대한 반응으로서 빛을 발한다.

[0045] 본 발명에 따른 구체예에서, 금(III) 화합물은 OLED를 제작하기 위해 사용되며, 바람직하게 상기 금(III) 화합물은 OLED의 발광층으로서 작용하며, 보다 바람직하게 상기 금(III) 화합물은 OLED의 발광층에서 도판트로서 작용하고, 가장 바람직하게 상기 화합물의 방출에너지는 금(III) 화합물 도판트의 농도에 따라 변화한다. 또는 상기 금(III) 화합물은 발광소자의 발광층 내에 포함된 도판트이다.

[0046] 본 발명은 금(III) 금속 그룹에 배위결합된 적어도 하나의 강한 σ -공여기와 사이클로메탈레이티드 트리덴테이트 리간드로 발광 화합물을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 하기 반응식을 포함하며,



상기 식에서,

(a) 유닛 A는 알킬알키닐, 치환된 알킬알키닐, 아릴알키닐, 치환된 아릴알키닐, 헤테로아릴알키닐 및 치환된 헤테로아릴알키닐 중 적어도 하나를 포함하고;

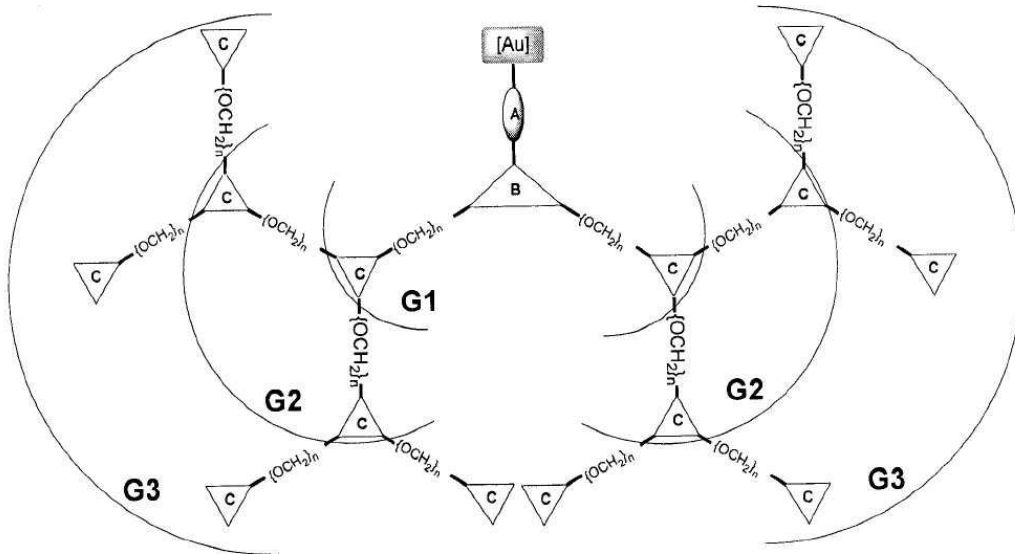
(b) 유닛 B 및 임의적인 유닛 C는 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹을 포함하고, 이들은 선택적으로 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 사이클로알킬, OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹으로 치환된 것을 포함하고, 바람직하게 B 및 C는 벤젠, 페닐 유도체, 피리딘 또는 피리딜 유도체를 포함하고, 여기서 R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 또는 사이클로알킬이다.

본 발명에 따른 구체예에서, 발광 화합물이 제조된다.

본 발명에 따른 구체예에서, 금(III) 금속 그룹은 발광 소자의 발광층을 포함하고/포함하거나, 금(III) 금속 그

룹은 발광 소자의 하나의 층을 포함하고/포함하거나, 금(III) 금속 화합물은 발광 소자내에 포함된 도판트이다.

[0053] 본 발명은 애노드, 정공전달층, 발광층, 전자전달층 및 캐소드를 포함하는 규칙 구조(ordered structure)를 가지는 발광소자에 관한 것으로서, 상기 발광층은 하기 일반 화학식에 의해 나타내어지는 화학 구조를 가지는 금(III) 화합물을 포함하며,



[0054]

[0055] 상기 식에서,

[0056] (a) 유닛 A는 알킬알킬닐, 치환된 알킬알킬닐, 아릴알킬닐, 치환된 아릴알킬닐, 헤테로아릴알킬닐 및 치환된 헤테로아릴알킬닐 중 적어도 하나를 포함하고;

[0057] (b) 유닛 B 및 임의적인 유닛 C는 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹을 포함하고, 이들은 선택적으로 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 사이클로알킬, OR, NR₂, SR, C(0)R, C(0)OR, C(0)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹으로 치환된 것을 포함하고, 바람직하게 유닛 B 및 유닛 C는 벤젠, 페닐 유도체, 피리딘 또는 피리딜 유도체를 포함하고, 여기서 R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 또는 사이클로알킬이고, 상기 발광층은 상기 선행하는 청구항들 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 금(III) 화합물을 포함한다.

[0058] 본 발명에 따른 구체예에서, 발광층은 적어도 하나의 용액 처리(solution processing) 기술을 사용하여 제조된다.

[0059] 본 발명에 따른 구체예에서, 사이클로메탈레이티드 트리텐테이트 금(III) 그룹은 피리딘, 페닐피리딘 또는 디페닐피리딘에 기반한 사이클로메탈레이티드 리간드를 가지며, 가장 바람직하게는 2,6-디페닐-4-(2,5-디플루오로페닐)피리딘일 수 있다.

[0060] 본 발명에 따른 구체예에서, 유닛 A는 알킬알킬닐, 치환된 알킬알킬닐, 아릴알킬닐, 치환된 아릴알킬닐, 헤테로아릴알킬닐 및 치환된 헤테로아릴알킬닐 중에서 선택되나 이에 제한되지 않는다. 바람직하게, 유닛 A는 아릴알킬닐이고 보다 바람직하게 페닐에틸닐이다.

[0061] 유닛 B 및 임의적인 유닛 C는 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹을 포함하고, 이들은 선택적으로 하나 이상의 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 사이클로알킬, OR, NR₂, SR, C(0)R, C(0)OR, C(0)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로, 아릴, 치환된 아릴, 헤테로아릴, 치환된 헤테로아릴, 헤테로고리 그룹으로 치환된 것을 포함하고, 바람직하게 B 및 C는 벤젠, 페닐 유도체, 피리딘 또는 피리딜 유도체를 포함하고, 여기서 R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 또는 사이클로알킬이다. 바람직하게 유닛 B는 헤테로고리 그룹 또는 디아릴 아민이고, 가장 바람직하게는 벤질 또는 NR₂로 치환된 트리아졸이고 여기서 여기서 R은 페닐이다. 바람직하게 유닛 C는 아릴 또는 헤테로고리 그룹이고 가장 바람직하게는 페닐 또는 카르바졸릴이다.

- [0062] 본 발명에서 다음의 용어들이 사용된다.
- [0063] 본원에 사용된 용어 임의적인 또는 선택적으로는 그 용어 뒤에 기술된 사건(event)이나 환경이 일어날 수도 있고 일어나지 않을 수도 있다는 것을 의미하며, 그 후에 기술이 그러한 사건이나 환경이 일어나는 경우와 일어나지 않는 경우들을 포함한다는 것을 의미한다. 예를 들면, 선택적으로 치환된 알킬이란 하기에서 정의된 바와 같은 알킬과 치환된 알킬을 포함한다.
- [0064] 본원에 사용된 용어 할로겐 또는 할로는 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함하고, 바람직하게는 F, Cl, Br이며, 특히 바람직하게는 F 또는 Cl이다.
- [0065] 본원에 사용된 용어 알킬은 직쇄 및 분지쇄 알킬기 뿐만 아니라 고리 구조의 알킬기를 갖는 사이클로알킬기를 포함한다. 바람직한 알킬기는 탄소수 1내지 18, 바람직하게 탄소수 1 내지 10, 더욱 바람직하게 탄소수 1 내지 6을 가지는 알킬을 포함하며, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 및 이와 유사한 화합물을 포함한다. 또한, 알킬기는 선택적으로 OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 사이클릭 아미노로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0066] 본원에 사용된 용어 알케닐(alkenyl)은 직쇄 및 분지쇄 알켄 라디칼을 포함한다. 바람직한 알케닐기는 탄소수 2 내지 18, 바람직하게 탄소수 2 내지 10, 바람직하게 탄소수 2 내지 6을 가진다. 또한, 알케닐기는 선택적으로 OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 사이클릭 아미노로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0067] 본원에 사용된 용어 알키닐(alkynyl)은 직쇄 및 분지쇄 알킨 라디칼을 포함한다. 바람직한 알키닐기는 탄소수 2 내지 18, 바람직하게 탄소수 2 내지 10, 바람직하게 탄소수 2 내지 6을 가진다. 또한, 알키닐기는 선택적으로 OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 사이클릭 아미노로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0068] 본원에 사용된 용어 아릴알키닐은 치환기로서 방향족기를 가지는 알키닐기를 포함한다. 또한, 아릴알키닐기는 선택적으로 OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 사이클릭 아미노로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0069] 본원에 사용된 용어 알킬아릴은 치환기로서 방향족기를 가지는 알킬기를 포함한다. 또한, 알킬아릴기는 선택적으로 OR, NR₂, SR, C(O)R, C(O)OR, C(O)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 할로 및 사이클릭 아미노로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다.
- [0070] R은 독립적으로 알킬, 알케닐, 알키닐, 알킬아릴, 아릴 또는 사이클로알킬이다.
- [0071] 본원에 사용된 용어 아릴은 단독 또는 조합으로 방향족 탄소환 시스템을 포함한다. 상기 시스템은 한 개, 두 개, 또는 세 개의 고리들을 포함할 수 있고 각각의 고리는 펜던트 방식으로 서로 결합되거나 융합될 수 있다. 바람직하게 상기 고리들은 탄소수 5 내지 30, 바람직하게는 탄소수 5 내지 18을 가질 수 있으며 5원 또는 6원 고리들일 수 있다. 적합한 아릴의 예는 페닐, 나프틸, 아세나프테닐, 아세나프틸레닐, 안트라세닐, 플루오레닐, 페날레닐, 페난트레닐이다. 이러한 아릴은 비치환되거나(즉, 치환될 수 있는 모든 탄소 원자가 수소 원자를 갖는다), 아릴의 치환가능한 위치중 하나, 둘 이상 또는 모든 위치에서 치환될 수 있다. 적합한 치환기의 예는 할로젠, 바람직하게는, F, Br 또는 Cl; 알킬 라디칼, 바람직하게는, 탄소수 1 내지 8을 가지는 알킬 라디칼, 특히 바람직하게는 메틸, 에틸, i-프로필 또는 t-부틸; 아릴 라디칼, 바람직하게는, C₆-아릴 라디칼 또는 즉시 다시 치환될 수 있거나 또는 비치환된 플루오레닐, 헤테로아릴 라디칼, 바람직하게는, 1개 이상의 질소 원자를 함유하는 헤테로아릴 라디칼, 특히 바람직하게는 피리딜 라디칼; 알케닐 라디칼, 바람직하게 1개의 이중 결합을 갖는 알케닐 라디칼, 특히 바람직하게는 1개의 이중 결합을 갖고 탄소수 1 내지 8인 알케닐 라디칼; 또는 공여체 또는 수용체 작용을 나타내는 기(group)이다. 공여체 또는 수용체 작용을 나타내는 적합한 기는 할로젠 라디칼, 바람직하게는, F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F; 알콕시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 아민 라디칼, 아마이드 라디칼, CH₂F 기, CHF₂ 기, CF₃ 기, CN 기, NO₂ 기, 티오 기 또는 SCN 기이다. 아릴 라디칼은 매우 특히 바람직하게는 메틸, F, Cl 및 알콕시로 이루어진 그룹중에서 선택된 치환기를 갖거나 아릴 라디칼은 비치환된다. 바람직한 아릴 라디칼 또는 아릴 기는 상기 언급된 치환기중 1개 이상에 의해 임의로 치환될 수 있는 C₆-아릴 라디칼이다. C₆-아릴 라디칼은 특히 바람직하게는 상기 언급된 치환기 중 1개 또는 2

개를 갖거나 치환기를 갖지 않으며, 1개의 치환기는 바람직하게는 아릴 라디칼의 추가 결합점에 대해 파라 자리에 위치하고, 치환기가 2개인 경우 각 치환기는 아릴 라디칼의 추가 결합점에 대해 메타 자리에 위치한다. C₆-아릴 라디칼은 매우 특히 바람직하게는 비치환 페닐 라디칼이다. 본원에 사용된 아릴 또는 아릴 잔기는 바람직하게는 플루오레닐 또는 페닐이고 이들은 비치환되거나 상기 언급된 치환기, 바람직하게는 할로젠, 알킬 또는 본원에 사용된 비치환되거나 치환된 플루오레닐에 의해 치환될 수 있다.

[0072] 본원에 사용된 용어 헤테로아틸은 단독 또는 조합으로 방향족 헤테로고리 시스템 또는 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 방향족 탄소환 시스템을 포함한다. 상기 시스템은 한 개, 두 개, 또는 세 개의 고리들을 포함할 수 있고 각각의 고리는 펜던트 방식으로 서로 결합되거나 융합될 수 있다. 바람직하게 상기 고리들은 5원 또는 6원 고리들일 수 있다.

[0073] 헤테로고리의 또는 헤테로고리는 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하는 3원 내지 7원 고리를 의미한다. 이는 피리딘, 티오펜, 푸란, 피라졸, 이미다졸, 옥사졸, 이속사졸, 티아졸, 이소티아졸, 피롤, 피라진, 피리다진, 피리미딘, 벤즈이미다졸, 벤조푸란, 벤조티아졸, 인돌, 나프탈렌, 트리아졸, 테트라졸, 피란, 티아피란, 옥사디아졸, 트리아진, 테트라진, 카르바졸, 디벤조티오펜, 디벤조푸란, 플루오린을 포함하나 이에 한정되지 않고, 피페라진, 피페리딘, 및 피롤리딘을 포함하는 비방향족 고리를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 기(group)들은 치환되거나 비치환될 수 있다. 바람직한 치환기는 알킬, 알콕시, 아릴을 포함하나 이에 제한되지 않는다.

[0074] 헤테로원자는 S, O, N, P를 가리킨다.

[0075] 치환된은 모노-, 디- 및 트리-치환이 바람직하지만 임의 레벨의 치환을 의미한다. 바람직한 치환기는 OR, NR₂, SR, C(OR), C(OR)OR, C(OR)NR₂, CN, CF₃, NO₂, SO₂, SOR, SO₃R, 사이클릭-아미노, 할로젠, 아릴, 알킬 및 헤테로아틸로부터 선택된 치환기를 포함한다.

[0076] 사이클로메탈레이티드 트리텐테이트 금(III) 화합물들에서 사이클로메탈레이티드 리간드는 당업계에서 잘 알려진 용어이다. 바람직한 리간드는 피리딘, 페닐피리딘, 디페닐피리딘, 이소퀴놀린, 페닐이소퀴놀린 또는 디페닐이소퀴놀린에 기반한 것이다. 상기 리간드는 2,6-디페닐피리딘 (C[^]N[^]C), 2,6-*비스*(4-*tert*-부틸페닐)피리딘 (^tBuC[^]N[^]C^tBu), 2,6-디페닐-4-(2,5-디플루오로페닐)피리딘 (2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-*p*-톨릴피리딘 (C[^]NTol[^]C), 2,6-디페닐-4-페닐피리딘 (C[^]NPh[^]C), 2,6-*비스*(4-플루오로페닐)피리딘 (FC[^]N[^]CF), 2,6-디페닐-4-(4-이소프로필페닐)피리딘 (4-ⁱPr-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(4-니트로페닐)피리딘 (4-NO₂-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(4-메톡시페닐)피리딘 (4-OMe-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(4-메틸일페닐)피리딘 (4-Me-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(4-에틸일페닐)-피리딘 (4-Et-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(2,3,4-트리메톡시페닐)피리딘 (2,3,4-OMe₃-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-*비스*(4-메톡시페닐)-4-(4-니트로페닐)피리딘 (4-NO₂-Ph-MeOC[^]N[^]COMe), 2,6-*비스*(2,4-디클로로페닐)-4-(4-이소프로필페닐)-피리딘 (4-ⁱPr-Ph-Cl₂C[^]N[^]CCl₂), 2,6-디페닐-4-(4-토실페닐)피리딘 (4-OTs-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(4-디메틸아미노페닐)피리딘 (4-NMe₂-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(4-디페닐아미노페닐)피리딘 (4-NPh₂-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(4-브로모페닐)피리딘 (4-Br-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(4-클로로페닐)피리딘 (4-Cl-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(4-플루로페닐)피리딘 (4-F-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(4-이오도페닐)피리딘 (4-I-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(2,5-디메틸페닐)피리딘 (2,5-Me₂-Ph-C[^]N[^]C), 2,6-디페닐-4-(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐)피리딘 (2,3,4,5,6-F₅-Ph-C[^]N[^]C), 및 1,3-디페닐이소퀴놀린(dpiq)을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0077] 벤젠은 치환 또는 비치환 벤젠을 포함한다.

[0078] 피리딘은 치환 또는 비치환 피리딘을 포함한다.

[0079] 티오펜은 치환 또는 비치환 티오펜을 포함한다.

[0080] 푸란은 치환 또는 비치환 푸란을 포함한다.

[0081] 피라졸은 치환 또는 비치환 피라졸을 포함한다.

[0082] 이미다졸은 치환 또는 비치환 이미다졸을 포함한다.

- [0083] 옥사졸은 치환 또는 비치환 옥사졸을 포함한다.
- [0084] 이속사졸은 치환 또는 비치환 이속사졸을 포함한다.
- [0085] 티아졸은 치환 또는 비치환 티아졸을 포함한다.
- [0086] 이소티아졸은 치환 또는 비치환 이소티아졸을 포함한다.
- [0087] 피롤은 치환 또는 비치환 피롤을 포함한다.
- [0088] 피라진은 치환 또는 비치환 피라진을 포함한다.
- [0089] 피리다진은 치환 또는 비치환 피리다진을 포함한다.
- [0090] 피리미딘은 치환 또는 비치환 피리미딘을 포함한다.
- [0091] 벤즈이미다졸은 치환 또는 비치환 벤즈이미다졸을 포함한다.
- [0092] 벤조푸란은 치환 또는 비치환 벤조푸란을 포함한다.
- [0093] 벤조티아졸은 치환 또는 비치환 벤조티아졸을 포함한다.
- [0094] 인돌은 치환 또는 비치환 인돌을 포함한다.
- [0095] 나프탈렌은 치환 또는 비치환 나프탈렌을 포함한다.
- [0096] 트리아졸은 치환 또는 비치환 트리아졸을 포함한다.
- [0097] 테트라졸은 치환 또는 비치환 테트라졸을 포함한다.
- [0098] 피란은 치환 또는 비치환 피란을 포함한다.
- [0099] 티아피란은 치환 또는 비치환 티아피란을 포함한다.
- [0100] 옥사디아졸은 치환 또는 비치환 옥사디아졸을 포함한다.
- [0101] 트리아진은 치환 또는 비치환 트리아진을 포함한다.
- [0102] 테트라진은 치환 또는 비치환 테트라진을 포함한다.
- [0103] 카르바졸은 치환 또는 비치환 카르바졸을 포함한다.
- [0104] 디벤조티오펜은 치환 또는 비치환 디벤조티오펜을 포함한다.
- [0105] 디벤조푸란은 치환 또는 비치환 디벤조푸란을 포함한다.
- [0106] 피페라진은 치환 또는 비치환 피페라진을 포함한다.
- [0107] 피페리딘은 치환 또는 비치환 피페리딘을 포함한다.
- [0108] 피롤리딘은 치환 또는 비치환 피롤리딘을 포함한다.
- [0109] 본 발명의 구체예에서, 구조식 (I)의 발광 금(III) 덴드리머를 고순도로 제조한다. 상술한 화합물들이 본 명세서에서는 모노머 구조로 나타내어졌지만 당업계에서 이들 화합물들이 2량체, 3량체 또는 덴드리머로도 제시될 수 있음을 잘 알려져 있다.
- [0110] 상기 발광 금(III) 덴드리머는 스핀 코팅법, 잉크젯 인쇄법 또는 다른 공지의 제작방법들에 의해서 박막 필름을 형성하여 사용될 수 있으며, OLED에 적용될 수 있다. 도 1에 따르면, 유기 EL 소자는 순서대로 기관(112), 정공주입 애노드(110), 정공전달층(108), 발광층(106), 전자전달층(104), 및 전자주입 캐소드(102)을 구비한다.
- [0111] 기관(112)은 전기적으로 절연되고 선택적으로 투명하고 글래스, 플라스틱 포일이나 다른 적절한 물질을 포함할 수 있고 또는 불투명할 수 있으며 하나 이상의 반도체 물질이나 세라믹을 포함할 수 있다. 본 발명의 하나의 구체예에서, EL 방출은 기관(112)을 통해서 보여지거나 소자의 양 측면을 통해 보여질 수 있고, 기관(112)은 투명한 글래스 기관이나 플라스틱 포일을 포함한다. 다른 구체예에서, EL 방출은 상단 전극을 통해서만 보여질 수 있고 기관(112)은 불투명한 반도체 또는 세라믹 와퍼들을 포함한다. 애노드(110)가 정바이어스가 될 때 정공주입 애노드(110)는 정공을 유기 EL 층으로 주입한다. 애노드(110)는 전도층이면서 선택적으로 투과층으로 이루어

어질 수 있다. 본 발명의 구체예에서, EL 방출은 기관을 통해 보여지는 것이 바람직하며, 정공주입 애노드(110)는 투명하다. 다른 실시예에서 EL 방출은 상단 전극을 통해 보여질 수 있으며 애노드(110)의 투과 특성은 중요하지 않기 때문에 4.1 eV 보다 큰 일함수(work function)를 갖는 금속이나 금속 화합물을 포함한 임의의 적절한 물질이 사용될 수 있다. 상기 적절한 물질은 금, 이리듐, 몰리브덴, 팔라듐, 및 플래티늄을 포함한다. 본 발명의 다른 구체예에서 애노드(110)는 투과적이며, 적절한 물질은 인듐-주석 산화물, 알루미늄- 또는 인듐-도핑된 아연 산화물, 주석 산화물, 마그네슘-인듐 산화물, 니켈-텅스텐 산화물, 및 카드뮴-주석 산화물을 포함하는 금속 산화물이다. 바람직한 금속 및 금속 산화물은 열 증착법, 레이저 증착법, 스퍼터링, 화학기상증착법에 의해 증착될 수 있다. 정공전달층(108)에 적절한 물질은 폴리사이클릭 방향족 화합물을 포함하며, 예를 들면, 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N'-페닐아미노]비페닐 (NPB), 4,4'-비스[N-(3-메틸페닐)-N'-페닐아미노]비페닐 (TPD), 4,4',4"-트리스[(3-메틸페닐)페닐아미노] 트리페닐아민 (MTDATA), 및 디-[4-(N,N-디톨일-아미노)페닐]사이클로헥산 (TAPC). 나아가, 중합체 정공 전달물질로서 폴리(N-비닐카르바졸) (PVK), 폴리티오펜, 폴리피롤, 폴리아닐린, 그리고 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜):폴리(4-스티렌-설포네이트) (PEDOT:PSS)를 포함하는 공중합체를 사용할 수 있다.

[0112] 도 1의 발광층(106)은 인광 금(III) 금속 착화합물을 도판트로서 호스트 화합물에 도핑함으로써 형성할 수 있다. 적절한 호스트 물질은 삼중항 엑시톤이 호스트 물질로부터 인광 도판트 물질로 효율적으로 전달될 수 있도록 선택되어야 한다. 적절한 호스트 물질은 아릴 아민, 트리아졸 및 카르바졸 화합물을 포함한다. 바람직한 호스트의 예로는 4,4'-비스(카르바졸-9-일)비페닐 (CBP), m-(N,N'-디카르바졸)벤젠 (mCP), 4,4',4"-트리스(카르바졸-9-일)트리페닐아민 (TCTA), 3-(4-비페닐일)-4-페닐-5-*tert*-부틸페닐-1,2,부틸페닐-1,2,4-트리아졸(TAZ), *p*-비스(트리페닐실일)벤젠 (UGH2), 및 PVK를 들 수 있다.

[0113] 전자전달층(104)은 높은 이온화 전위와 넓은 광학 밴드갭을 가지는 물질 및 이들 물질의 혼합물로 구성된다. 적절한 전자전달 물질은 1,3,5-트리스(페닐-2-벤즈이미다졸일)-벤젠 (TPBI), 바토쿠프로인 (BCP), 바토펜안트롤린 (BPhen) 및 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀레이트)-4-(페닐페놀레이트)알루미늄 (BALq), 트리스-[2,4,6-트리메틸-3-(피리딘-3-일)페닐]보란 (3TPYMB), 1,3,5-트리[(3-피리딜)-펜-3-일]벤젠 (TmPyPB), 및 1,3-비스[3,5-디(피리딘-3-일)페닐]벤젠 (BmPyPhB)을 포함한다. 본 발명의 하나의 구체예에서, 전자전달층(104)은 열증착법, 스핀 코팅법, 잉크젯 인쇄법 또는 다른 공지의 제작방법들에 의해 용액으로부터 유기 필름으로 제조된다. 캐소드(102)가 역바이어스될 때, 전자주입 캐소드(102)는 애노드(110)의 유기 EL층으로 전자를 주입하는 투과 전자 주입기로서 작용할 수 있다. 캐소드(102)는 박막의 불소층(생략가능)과 바람직하게 4 eV 보다 낮은 일함수를 갖는 금속 또는 금속 합금을 포함할 수 있다. 적절한 물질로는 Mg:Ag, Ca, Li:Al, Al을 들 수 있다.

[0114] 본 발명의 구체예에서, 신규한 발광 금(III) 덴드리머는 소자(100)내에서 일차 발광물질 또는 이차 발광 물질이다. 본 발명의 구체예에서, 신규한 금(III) 덴드리머는 7.6% 이하의 EQE를 갖는 다층 OLED에서 전기인광 도판트로서 적용된다. 바람직하게, 신규한 금(III) 화합물은 스핀 코팅법, 스크린 인쇄법 또는 잉크젯 인쇄법에 의해 OLED에 증착될 수 있다. 또한, 화학식 (I)에서와 같은 덴드리머의 분자 디자인으로 인해 전자적 및 가공 특성을 다른 중심 금속들과 조합시켜서 독립적으로 최적화시킬 수 있고 이로 인해 다양한 발광 색들을 갖는 OLED를 제조할 수 있다. 발광 금(III) 덴드리머의 다양한 유기 용매에서의 높은 용해성 때문에 대면적 디스플레이의 패터닝과 간단하고 경제적인 제조가 가능하다.

[0115] 일반적으로, 발광층(106)은 정공전달층(108)과 전자전달층(104) 사이에 위치한다. 호스트 물질과 도판트 물질 사이에서 효율적으로 발열 에너지를 전달하기 위해서는, 호스트 물질의 삼중항 에너지가 도판트 물질의 삼중항 에너지보다 더 커야 한다. 또한, 호스트로부터 도판트로 포스터(Foster) 에너지 전달을 효율적으로 하기 위해서는 호스트 물질의 이온화 전위 및 전자 친화도가 도판트 물질의 그것들보다는 더 커야만 한다. 삼중항 엑시톤을 발광층(106) 내에 제한하기 위해서는 정공 전달물질(102)과 전자 전달물질(104)의 삼중항 에너지가 도판트 물질의 삼중항 에너지보다도 더 커야만 한다.

[0116] 본 발명은 하기 비제한적 실시예에 의해 더욱 상세히 설명될 것이며, 하기 기술된 청구된 발명의 범위 및 개념에서 벗어나지 않으면서 많은 각색 및 변형이 이루어질 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 본 발명이 작동하는 이유에 관한 다양한 이론들은 제한적이지 않음이 이해될 수 있을 것이다.

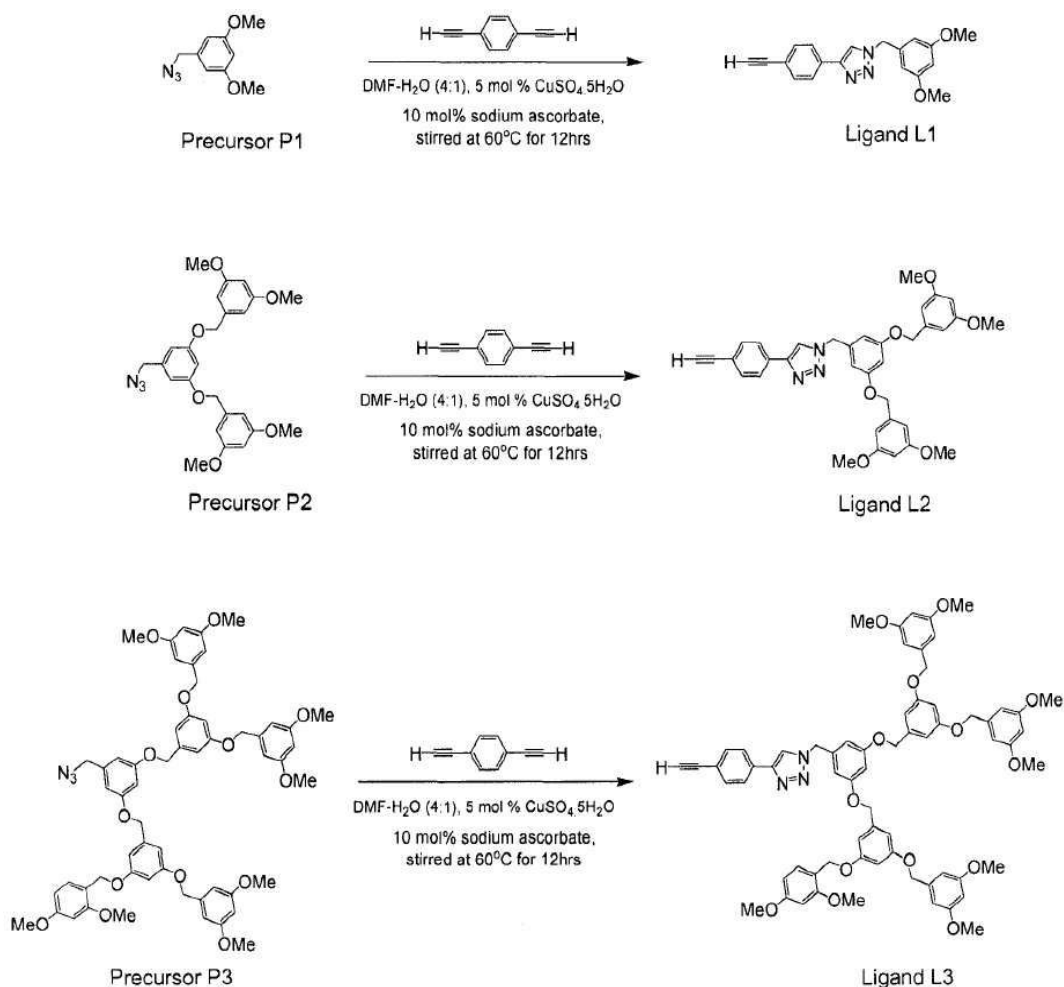
[0117] 실시예 1

[0118] 리간드 1-10의 합성 및 특성화

[0119] 1-(3,5-디메톡시벤질)-4-(4-에틸닐페닐)-1H-1,2,3-트리아졸 (리간드 L1), 1-(3,5-비스(3,5-디메톡시벤질옥시)벤질)-4-(4-에틸닐페닐)-1H-1,2,3-트리아졸 (리간드 L2), 및 1-(3,5-비스(3,5-비스(3,5-디메톡시벤질옥시)벤질옥시)벤질)-4-(4-에틸닐페닐)-1H-1,2,3-트리아졸 (리간드 L3)를 하기 방법에 따라 합성하였다. 3,5-디메톡시벤질아지드 (전구체 P1), 3,5-비스(3,5-디메톡시벤질옥시)벤질아지드 (전구체 P2), 및 [3,5-비스(3,5-비스(3,5-디메톡시벤질옥시)벤질옥시)벤질]아지드 (전구체 P3)를 공지된 과정에 따라 합성하였다 [Lee, J. W.; Kim, B. K.; Kim, J. H.; Shin, W. S.; Jin, S. H. Bull. Korean Chem. Soc, 26, 1790 (2005)]. 예컨대, 3,5-디메톡시벤질브로마이드 (1.50 g, 6.50 mmol) 및 소듐아지드 (1.27 g, 20.50 mmol)를 DMF (30 mL) 중에 용해하고 12시간동안 환류시키면서 밀봉된 유리 용기내에서 가열하였다. 조 생성물을 반응혼합물로부터 용매를 제거하여 수득하였다. 상기 조 생성물을 디클로로메탄(15 mL) 중에 용해시키고 펜탄 증기를 용액에 확산시켜서 재결정화하여 연한 흰색의 고체(1.20 g)로서 리간드 전구체 P1을 수득하였다. 리간드 전구체 P2 및 P3도 이와 유사한 과정을 통해 합성하였다.

[0120] 다음으로, 여러 다른 폴리아릴에테르 아지드 리간드들을 1,4-디에틸닐벤젠과 소듐 아스코르베이트와 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 촉매량의 존재하에서 반응시킴으로써 각각의 전구체로부터 타겟 리간드를 합성하였다. 예를 들면, 1,4-디에틸닐벤젠(0.15 g, 0.75 mmol)과 전구체 P1 (0.13 g, 0.90 mmol)의 혼합물을 5 mol % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (7.50 mg, 0.03 mmol)과 5 mol % 소듐 아스코르베이트 (11.88 mg, 0.06 mmol)의 존재하에서 탈가스된 (8 mL) DMF 와 H_2O (2 mL) 내에 용해시키고 질소분위기 50-60 °C에서 12시간 동안 교반시켰다. 조 생성물을 상온으로 냉각시킨 다음 디에틸 에테르(20 mL)로 추출하였다.

[0121] 원하는 생성물은 용출제로서 에틸 아세테이트를 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 분리될 수 있다. 컬럼 분획물을 합치고, 용매를 제거하고 이어서 디클로로메탄 (10 mL) 중의 생성물 용액내로 펜탄 증기를 확산시켜서 재결정화시킴에 의해 연한 흰색 고체로서 리간드 L1을 수득하였다. 상기 리간드의 수율은 약 70%이었다.

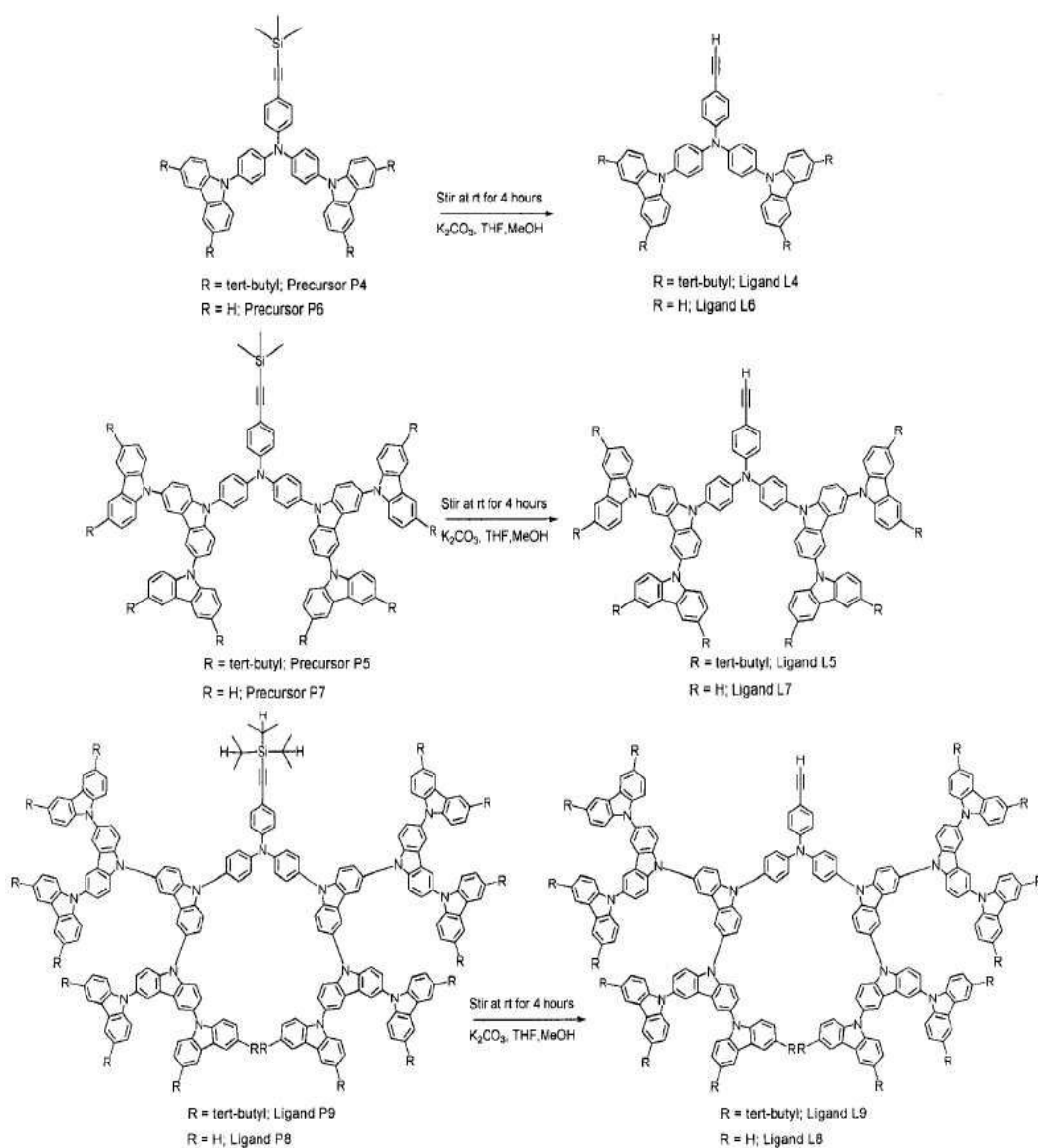


[0122]

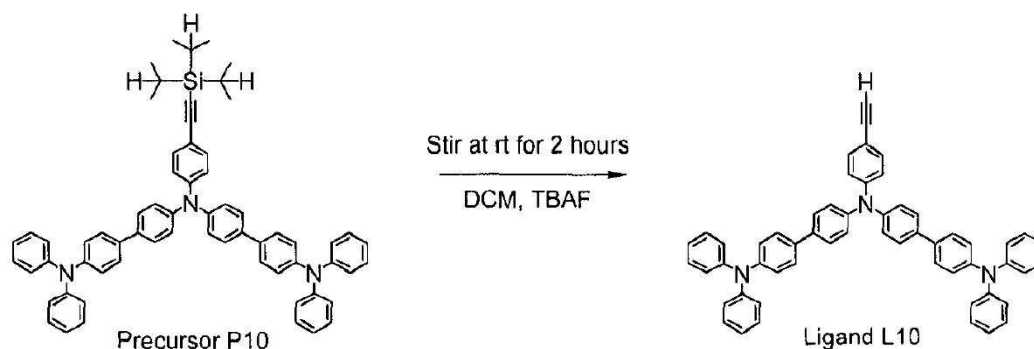
[0123] 카르바졸 또는 트리페닐아민계 덴드리틱 알키네 리간드 L4-L10을 하기 방법에 따라 합성하였다. 보호된 형태의 전구체들 P4-P10을 문헌 [Liu, Q. D.; Lu, J. P.; Day, M.; Tao, Ye.; Barrios, P.; Stupak, J.; Chan, K.;

Li, J. J.; Chi, Y. Adv. Fund. Mater. 17, 1028, (2007); Kikuchi, A.; Nose, T. Macromolecules 30, 892 (1997); Zhu, M. R.; Zou, J. H.; Hu, S. J.; Li, C.; Yang, C. L.; Wu, H. B.; Qin, J. Q.; Cao, Y. J. Mater. Chem. 22, 361 (2012)]에 보고된 절차를 변형하여 제조하였다. 대응하는 전구체 리간드를 K_2CO_3 또는 테트라부틸암모늄 플루오리드 (TBAF) 및 유기용매의 혼합물 내에서 탈보호하여 각각의 타겟 리간드를 수득하였다. 예를 들면, 전구체 P4와 THF 내의 K_2CO_3 및 MeOH의 혼합물을 질소분위기하에서 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 용매를 감압하에서 제거하였다. 조 생성물을 디클로로메탄으로 회색시켰다. 유기상을 수증 NaCl로 세 번(20 mL x 3) 세척한 후 디클로로메탄으로 세 번(20 mL x 3) 추출하였다. 유기 추출물을 무수 Na_2SO_4 위에 건조시키고 여과하여 Na_2SO_4 를 제거하였다. 용매(디클로로메탄)를 감압하에서 증발시켰다. 컬럼 크로마토그래피에 의해 실리카겔 상에 용출제로서 헥산-디클로로메탄(6:1, v/v)을 사용하여 추가적인 정제를 하였다. 용출 과정을 박막 크로마토그래피(TLC)에 의해 모니터하였다. 생성물을 함유하는 컬럼 분획물($R_f = 0.42$)을 모으고 감압하에 증발에 의해 용매를 제거하였다. 디에틸 에테르 증기를 디클로로메탄 중의 생성물 용액으로 확산시켜 재결정화하여 연한 갈색 고체의 리간드 L4를 수득하였다.

[0124] 리간드 L5-L10를 동일한 방법을 사용하여 전구체 P5-P10로부터 합성하였다.



[0125]



[0126]

[0127]

실시예 2

[0128]

금(III) 덴드리머의 합성 및 특성화

[0129]

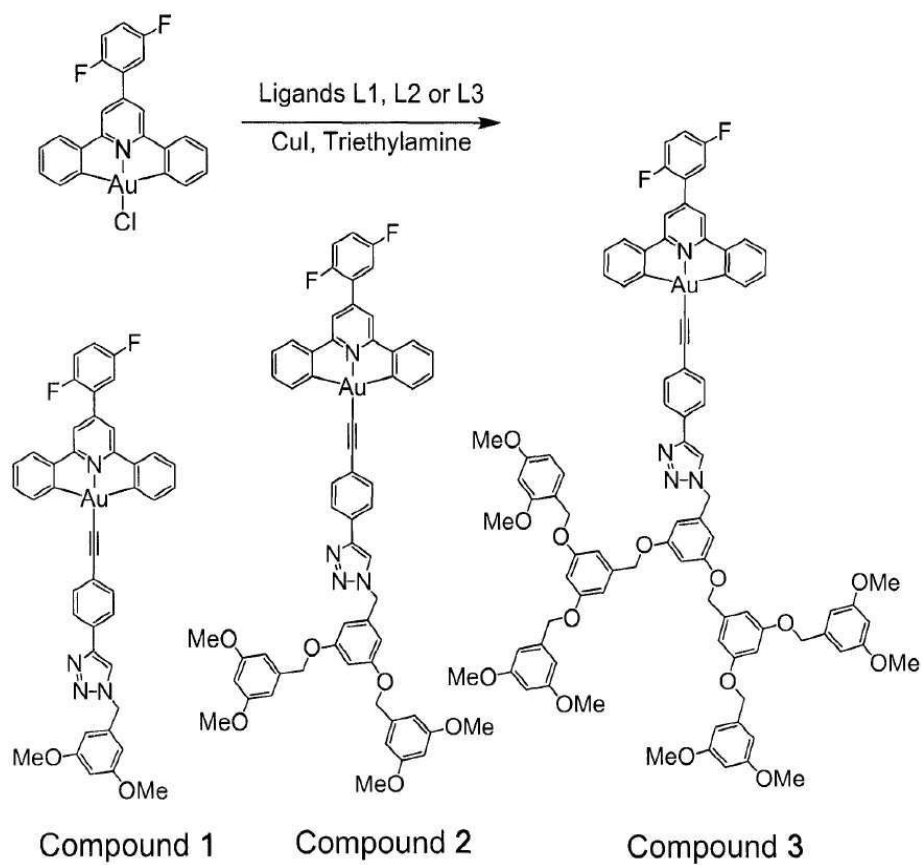
화합물 1-13을 하기 방법에 따라 합성하였다.

[0130]

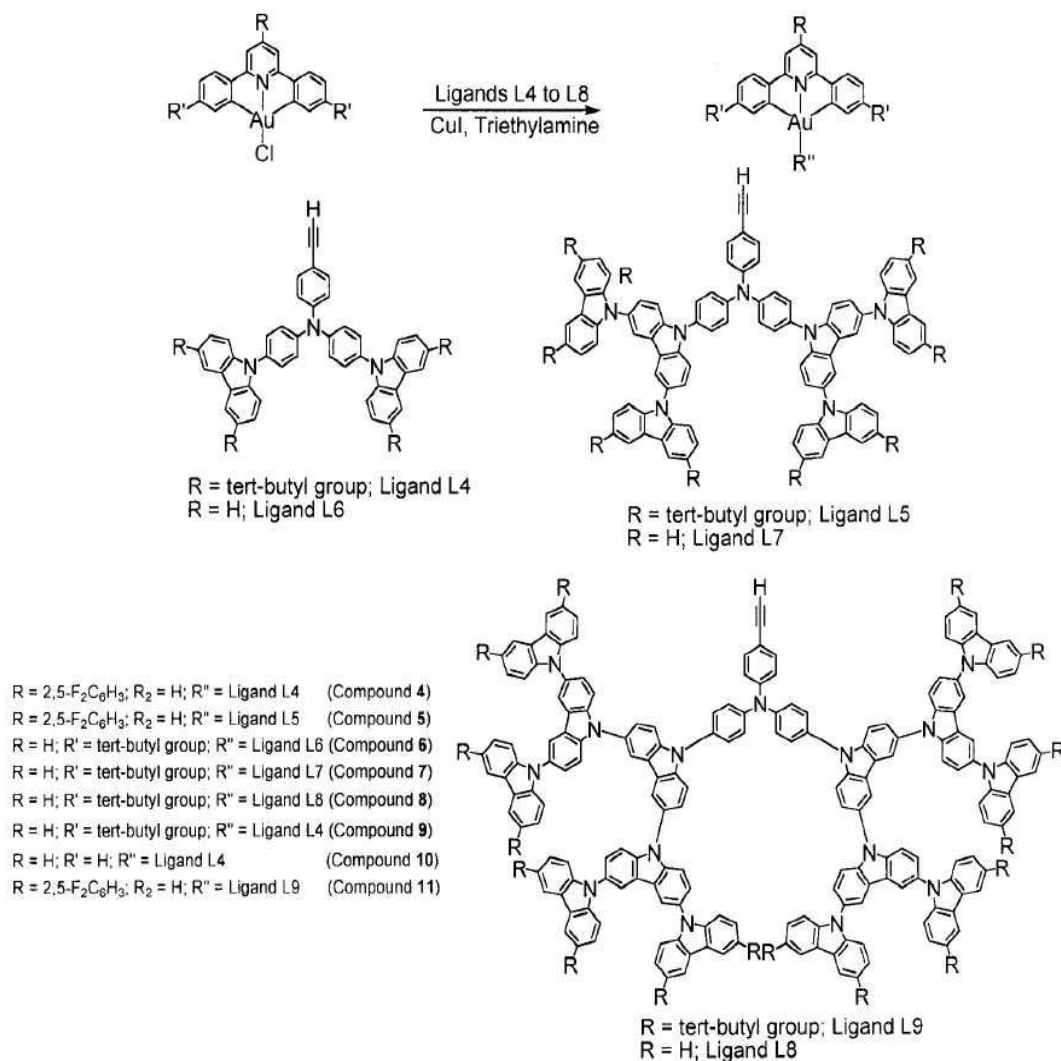
트리테네이트 리간드, 2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C, ^tBuC[^]N[^]C^tBu, dpiq 및 전구체 화합물, [Au(C[^]N[^]C)Cl], [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C)Cl], [Au(^tBuC[^]N[^]C^tBu)Cl] 및 [Au(dpiq)Cl]를 각각 문헌 [Krohnke, F. Synthesis 1 (1976); Wong, K. H.; Cheung, K. K.; Chan, M. C. W.; Che, C. M. Organometallics, 17, 5305 (1998)]에 보고된 과정을 약간 수정하여 제조하였다.

[0131]

타겟 화합물들을 유기용매와 염기 중 구리(I) 요오드화물의 촉매량의 존재하에서 [Au(C[^]N[^]C)Cl], [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C)Cl], [Au(^tBuC[^]N[^]C^tBu)Cl] 및 [Au(dpiq)Cl] 각각을 서로 다른 알킨들과 반응시켜서 합성하였다. 예를 들면, 화합물 1을 12시간 동안 질소 분위기하의 실온에서 탈가스된 디클로로메탄 용액(30 mL) 내에서 [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C)Cl] (1.04 g, 0.18 mmol), 구리(I) 요오드화물(3.80 mg, 0.02 mmol), 트리에틸아민 (2 mL) 및 리간드 LI (0.60 g, 0.18 mmol)의 혼합물로부터 합성하였다. 용매를 제거한 후 조 생성물을 용출제로서 에틸아세테이트를 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 실리카겔 상에 정제하였다. 생성물을 함유하는 컬럼 분획물을 모으고 감압하에 증발에 의해 건조시켰다. 잔류물을 디클로로메탄에 용해시켰다. 이어서 디에틸 에테르 증기를 생성물(35 mL)의 디클로로메탄 용액으로 확산시켜 재결정화하여 연한 황색 결정상의 화합물 1 (40 mg)을 수득하였다. 화합물 2 내지 화합물 13을 유사한 방법을 사용하여 각각의 전구체로부터 합성하였다.



[0132]



[0133]

[0134]

¹H NMR 스펙트럼을 테트라메틸실란에 대하여 보고된 화학적 이동(chemical shifts)으로서 Bruker A VANCE 400 (400 MHz) 푸리에변환 NMR 분광기 상에 기록하였다. 포지티브 FAB 질량 스펙트럼을 Thermo Scientific DFS High Resolution Magnetic Sector Mass Spectrometer 상에 기록하였다. IR 스펙트럼을 KBr 디스크를 사용하여 Bio-Rad FTS-7 FTIR spectrometer (4000-400 cm⁻¹) 상에 기록하였다. 금속 착화합물에 대한 구성원소 분석을 베이징에 있는 중국과학아카데미의 화학 연구소(Institute of Chemistry)에서, Carlo Erba 1106 elemental analyzer 상에서 수행하였다. 분석 결과들은 화합물 1-13 모두가 고순도임을 확인시켜주었다.

[0135]

리간드 L1-L10 및 화합물 1-13의 특성화 스펙트럼 특징들은 다음과 같다:

[0136]

리간드 L1: 수율: 170 mg, 70 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, relative to Me₄Si): δ 3.11 (s, 1H), 3.71 (s, 6H), 5.55 (s, 2H), 6.47 (t, J = 2.0 Hz, 1H), 6.51 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.87 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.67 (s, 1H). Positive FAB-MS: m/z 319 [M]⁺. 구성원소 분석: 결과 (%): C, 71.34; H, 5.55; N, 13.11. Calcd for C₁₉H₁₇N₃O₂: C, 71.45; H, 5.36; N, 13.15.

[0137]

리간드 L2: 수율: 230 mg, 78 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, relative to Me₄Si): δ 3.11 (s, 1H), 3.71 (s, 12H), 5.00 (s, 4H), 5.55 (s, 2H), 6.47 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 6.56-6.62 (m, 7H), 7.54 (d, J = 11.1 Hz, 2H), 7.85 (d, J = 11.1 Hz, 2H), 8.65 (s, 1H). Positive FAB-MS: m/z 592 [M]⁺. 구성원소 분석: 결과 (%): C, 68.91; H, 5.97; N, 6.67. Calcd for C₃₅H₃₃N₃O₆·H₂O: C, 68.95; H, 5.78; N, 6.89.

[0138]

리간드 L3: 수율: 175 mg, 78 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, relative to Me₄Si): δ 3.11 (s, 1H),

3.71 (s, 24H), 4.96 (s, 12H), 5.53 (s, 2H), 6.41 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 6.56-6.68 (m, 19H), 7.50 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.83 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.61 (s, 1H). Positive FAB-MS: m/z 1137 [M]⁺. 구성원소 분석: 결과 (%): C, 70.51; H, 5.81; N, 3.44. Calcd for C₆₇H₆₄N₃O₁₄ · ¹/₂H₂O: C, 70.32; H, 5.72; N, 3.67.

[0139] 리간드 L4: 수율: 480 mg, 83 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, relative to Me₄Si): δ 1.47 (s, 36H), 3.08 (s, 1H), 7.36-7.42 (m, 10H), 7.46-7.52 (m, 10H), 8.14 (d, J = 2.0 Hz, 4H). Positive FAB-MS: m/z 823 [M]⁺. 구성원소 분석: 결과 (%): C, 86.76; H, 4.97; N, 7.21. Calcd for C₆₀H₆₁N₃ · ¹/₂H₂O: C, 86.49; H, 7.50; N, 5.04.

[0140] 리간드 L5: 수율: 200 mg, 83 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, relative to Me₄Si): δ 1.57 (s, 72H), 3.11 (s, 1H), 7.30-7.67 (m, 24H), 7.72-7.75 (m, 12H), 8.18 (d, J = 1.5 Hz, 8H), 8.28 (d, J = 1.8 Hz, 4H). Positive FAB-MS: m/z 1707 [M]⁺. 구성원소 분석: 결과 (%): C, 85.19; H, 7.36; N, 5.54. Calcd for C₁₂₄H₁₂₁N₇ · 2H₂O: C, 85.33; H, 7.21; N, 5.61.

[0141] 리간드 L6: 수율: 230 mg, 77 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, relative to Me₄Si): δ 3.15 (s, 1H), 7.26 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.29-7.33 (m, 4H), 7.44-7.57 (m, 18H), 8.17 (d, J = 8.0 Hz, 4H). Positive FAB-MS: m/z 599 [M]⁺. 구성원소 분석: 결과 (%): C, 87.07; H, 4.98; N, 6.99. Calcd for C₆₀H₆₁N₃ · ¹/₂H₂O: C, 86.81; H, 4.96; N, 6.90.

[0142] 리간드 L7: 수율: 210 mg, 80 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, relative to Me₄Si): δ 3.12 (s, 1H), 7.17 (d, J = 11.6 Hz, 2H), 7.27-7.33 (m, 8H), 7.40 (d, J = 6.0 Hz, 16H), 7.54 (d, J = 11.6 Hz, 4H), 7.65 (dd, J = 11.6 and 2.4 Hz, 4H), 7.69-7.77 (m, 10H), 8.17 (d, J = 11.6 Hz, 8H), 8.30 (d, J = 2.2 Hz, 4H). Positive FAB-MS: m/z 1260 [M]⁺. 구성원소 분석: 결과 (%): C, 87.38; H, 4.50; N, 7.54. Calcd for C₉₂H₅₇N₇: C, 87.66; H, 7.56; N, 7.77.

[0143] 리간드 L8: 수율: 60 mg, 77 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, relative to Me₄Si): δ 3.15 (s, 1H), 7.21-7.31 (m, 16H), 7.34-7.40 (m, 34H), 7.56-7.77 (m, 22H), 7.81 (dd, J = 7.3 and 1.0 Hz, 4H), 7.90 (d, J = 8.4 Hz, 8H), 8.15 (d, J = 7.8 Hz, 16H), 8.29 (d, J = 8.4 Hz, 8H), 8.56 (d, J = 2.0 Hz, 4H). Positive FAB-MS: m/z 2579 [M]⁺. 구성원소 분석: 결과 (%): C, 85.86; H, 5.03; N, 7.81. Calcd for C₆₀H₆₁N₃ · 2¹/₂CH₃CH₂OCH₂CH₃: C, 85.93; H, 5.02; N, 7.59.

[0144] 리간드 L9: 수율: 150 mg, 90 %. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K, relative to Me₄Si): δ 1.40 (s, 144H), 3.15 (s, 1H), 7.42 (d, J = 8.8 Hz, 16H), 7.43-7.45 (m, 18H), 7.59-7.63 (m, 22H), 7.64 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.87-7.89 (m, 8H), 8.14 (d, J = 1.8 Hz, 16H), 8.26 (d, J = 1.8 Hz, 8H), 8.56 (s, 4H). Positive FAB-MS: m/z 3479 [M]⁺. 구성원소 분석: 결과 (%): C, 85.45; H, 7.51; N, 5.60. Calcd for C₂₅₂H₂₄₁N₁₅ · 3CH₃CH₂OCH₂CH₃: C, 85.65; H, 7.37; N, 5.67.

[0145] 리간드 L10: 수율: 110 mg, 65 %. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 298 K, relative to Me₄Si): δ 3.04 (s, 1H), 7.04-7.11 (m, 18H), 7.18 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.29-7.34 (m, 8H), 7.41 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.59-7.66 (m, 8H). Positive FAB-MS: m/z 756 [M]⁺.

[0146] 화합물 1: [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C-리간드 L1)]. 수율: 40 mg, 27 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, relative to Me₄Si): δ 3.71 (s, 6H), 5.55 (s, 2H), 6.47 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.51 (t, J = 2.0 Hz, 2H),

7.34 (dt, J = 7.4 and 1.0 Hz, 2H), 7.44 (dt, J = 7.4 and 1.0 Hz, 2H), 7.48-7.56 (m, 2H), 7.58 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.74-7.82 (m, 1H), 7.86 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.95 (dd, J = 7.4 and 1.0 Hz, 2H) 8.02 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 8.18 (s, 2H), 8.67 (s, 1H). Positive FAB-MS: m/z 856 [M]⁺. IR (KBr disk): 2337 cm⁻¹ v(**C≡C**). 구성원소 분석: 결과 (%): C, 58.33; H, 3.54; N, 6.43. Calcd for C₄₂H₂₉F₂N₄O₂Au · ¹/₂H₂O:C, 58.27; H, 3.49; N, 6.47.

[0147] 화합물 2: [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C-리간드 L2)]. 수율: 40 mg, 35 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, relative to Me₄Si): δ 3.70 (s, 12H), 5.00 (s, 4H), 5.55 (s, 2H), 6.41 (t, J = 4.4 Hz, 2H), 6.56-6.64 (m, 7H), 7.34 (dt, J = 7.6 and 1.0 Hz, 2H), 7.44 (dt, J = 7.6 and 1.0 Hz, 2H), 7.48-7.55 (m, 2H), 7.58 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.77-7.81 (m, 1H), 7.82 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.94 (dd, J = 7.6 and 1.0 Hz, 2H), 8.02 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.18 (s, 2H), 8.65 (s, 1H). Positive FAB-MS: m/z 1128 [M]⁺. IR (KBr disk): 2351 cm⁻¹ v(**C≡C**). 구성원소 분석: 결과 (%): C, 61.26; H, 4.08; N, 4.88. Calcd for C₅₈H₄₅F₂N₄O₆Au · ¹/₂H₂O:C, 61.21 ; H, 4.07; N, 4.92.

[0148] 화합물 3: [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C-리간드 L3)]. 수율: 57 mg, 26 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, relative to Me₄Si): δ 3.70 (s, 24H), 5.00 (s, 12H), 5.54 (s, 2H), 6.41 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 6.56-6.66 (m, 19H), 7.33 (dt, J = 8.0 and 1.0 Hz, 2H), 7.43 (dt, J = 8.0 and 1.0 Hz, 2H), 7.48-7.55 (m, 2H), 7.56 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.77-7.82 (m, 1H), 7.84 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.93 (dd, J = 8.0 and 1.0 Hz, 2H) 8.03 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.18 (s, 2H), 8.61 (s, 1H). Positive FAB-MS: m/z 1672 [M]⁺. IR (KBr disk): 2351 cm⁻¹ v(**C≡C**). 구성원소 분석: 결과 (%): C, 64.76; H, 4.75; N, 3.51. Calcd for C₉₀H₇₇F₂N₄O₁₄Au:C, 64.59; H, 4.63; N, 3.34.

[0149] 화합물 4: [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C-리간드 L4)]. 수율: 80 mg, 68 %. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, relative to Me₄Si): δ 1.47 (s, 18H), 7.25-7.37 (m, 7H), 7.43-7.47 (m, 10H), 7.50-7.53 (m, 8H), 7.61 (d, J = 4.8 Hz, 2H), 7.62-7.70 (m, 4H), 8.11 (dd, J = 7.3 and 1.0 Hz, 2H) 8.16 (d, J = 1.6 Hz, 4H). Positive FAB-MS: m/z 1360 [M]⁺. IR (KBr disk): 2361 cm⁻¹ v(**C≡C**). 구성원소 분석: 결과 (%): C, 73.12; H, 5.54; N, 4.02. Calcd for C₈₃H₇₃F₂N₄Au:C, 73.48; H, 5.76; N, 4.11.

[0150] 화합물 5: [Au(2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C-리간드 L5)]. 수율: 48 mg, 28 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₃Cl, 298 K, relative to Me₄Si): δ 1.46 (s, 72H), 7.20-7.25 (m, 3H), 7.27-7.39 (m, 12H), 7.44-7.47 (m, 10H), 7.58 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.67-7.75 (m, 18H), 8.16-8.18 (m, 10H), 8.25 (d, J = 4.0 Hz, 4H). Positive FAB-MS: m/z 2242 [M]⁺. IR (KBr disk): 2364 cm⁻¹ v(**C≡C**). 구성원소 분석: 결과 (%): C, 78.59; H, 5.97; N, 4.99. Calcd for C₁₄₇H₁₃₃F₂N₈Au · 2H₂O:C, 77.10; H, 6.07; N, 5.18.

[0151] 화합물 6: [Au(^tBuC[^]N[^]C^tBu-리간드 L6)]. 수율: 48 mg, 45 %. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, relative to Me₄Si): δ 1.26 (s, 18H), 7.28-7.34 (m, 8H), 7.43-7.58 (m, 18H), 7.62 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.87 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 8.16 (d, J = 7.4 Hz, 4H), 8.21 (d, J = 2.4 Hz, 2H). Positive FAB-MS: m/z 1136 [M]⁺. IR (KBr disk): 2337 cm⁻¹ v(**C≡C**). 구성원소 분석: 결과 (%): C, 72.04; H, 4.96; N, 4.94. Calcd for C₆₉H₅₅N₄Au · H₂O:C, 71.74; H, 4.97; N, 4.85.

[0152] 화합물 7: [Au(^tBuC[^]N[^]C^tBu-리간드 L7)]. 수율: 50 mg, 32 %. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, relative to Me₄Si): δ 1.26 (s, 18H), 7.26-7.32 (m, 8H), 7.33 (dd, J = 8.0 and 2.0 Hz, 2H), 7.39-7.43 (m, 18H), 7.48 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.63 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.66-7.69 (m, 6H), 7.75

(d, J = 7.4 Hz, 4H), 7.80 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.85 (t, J = 8.2 Hz, 1 H), 8.16 (d, J = 8.0 Hz 8H), 8.22 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 8.32 (d, J = 2.0 Hz, 4H). Positive FAB-MS: m/z 1796 [M]⁺. IR (KBr disk): 2340 cm⁻¹ v(**C≡C**). 구성원소 분석: 결과 (%): C, 78.11 ; H, 4.71 ; N, 6.29. Calcd for C₁₁₇H₈₃N₈Au:C, 78.15; H, 4.65; N, 6.23.

[0153] 화합물 8: [Au(^tBuC[^]N[^]C^tBu-리간드 L8)]. 수율: 30 mg, 22 %. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, relative to Me₄Si): δ 1.26 (s, 18H), 7.24-7.28 (m, 16H), 7.34 (dd, J = 8.0 and 2.0 Hz, 2H), 7.37-7.48 (m, 32H), 7.48 (dd, J = 8.5 and 2.4 Hz, 4H), 7.58 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.62 (dd, J = 8.5 and 2.0 Hz, 8H), 7.71-7.75 (m, 14H), 7.84 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.87 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 7.91 (dd, J = 8.6 and 2.0 Hz, 4H), 7.96 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 8.16 (d, J = 8.0 Hz, 16H), 8.23 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 8.34 (d, J = 2.0 Hz, 8H), 8.60 (d, J = 2.0 Hz, 4H). Positive FAB-MS: m/z 3119 [M]⁺. IR (KBr disk): 2347 cm⁻¹ v(**C≡C**). 구성원소 분석: 결과 (%): C, 81.57; H, 4.77; N, 7.02. Calcd for C₂₁₃H₁₃₉N₁₆Au · ¹/₂H₂O:C, 81.77; H, 4.51 ; N, 7.16.

[0154] 화합물 9: [Au(^tBuC[^]N[^]C^tBu-리간드 L4)]. 수율: 106 mg, 70 %. ¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K, relative to Me₄Si): δ 1.40 (s, 18H), 1.46 (s, 36H), 7.30 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.33 (dd, J = 8.2 and 1.8 Hz, 2H), 7.43-7.48 (m, 10H), 7.50-7.54 (m, 8H), 7.58 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.87 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 8.16 (d, J = 1.8 Hz, 4H), 8.21 (d, J = 2.0 Hz, 2H). Positive FAB-MS: m/z 1360 [M]⁺. IR (KBr disk): 2350 cm⁻¹ v(**C≡C**). 구성원소 분석: 결과 (%): C, 74.46; H, 6.69; N, 3.87. Calcd for C₈₇H₈₄N₄Au · ¹/₂H₂O:C, 74.48; H, 6.67; N, 4.08.

[0155] 화합물 10: [Au(C[^]N[^]C-리간드 L4)]. 수율: 120 mg, 83 %. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K, relative to Me₄Si): δ 1.47 (s, 18H), 7.28-7.32 (m, 4H), 7.41-7.45 m, 10H), 7.50-7.53 (m, 8H), 7.56 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.61 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.65 (dd, J = 8.0 and 1.0 Hz, 2H), 7.93 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 8.08 (dd, J = 7.2 and 1.0 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 1.6 Hz, 4H). Positive FAB-MS: m/z 1248 [M]⁺. IR (KBr disk): 2361 cm⁻¹ v(**C≡C**). 구성원소 분석: 결과 (%): C, 73.48; H, 5.53; N, 4.43. Calcd for C₇₇H₇N₄Au · ¹/₂H₂O:C, 73.49; H, 5.76; N, 4.45.

[0156] 화합물 11: [Au(2,5-F₂-C₆H₃-리간드 L9)]. 수율: 100 mg, 58 %. ¹H NMR (400 MHz, CD₃Cl, 298 K, relative to Me₄Si): δ 1.46 (s, 144H), 7.23-7.36 (m, 21H), 7.45-7.47 (m, 20H), 7.61-7.70 (m, 24H), 7.77-7.80 (m, 6H), 7.82-7.94 (m, 8H), 8.16-8.19 (m, 18H), 8.28 (d, J = 1.4 Hz, 8H), 8.58 (s, 4H). Positive FAB-MS: m/z 4017 [M]⁺. IR (KBr disk): 2364 cm⁻¹ v(**C≡C**). 구성원소 분석: 결과 (%): C, 80.26; H, 6.52; N, 5.37. Calcd for C₂₇₅H₂₅₃F₂N₁₆Au · 1 ¹/₂CH₃CH₂OCH₂CH₃:C, 80.12; H, 6.22; N, 5.40.

[0157] 화합물 12: [Au(C[^]N[^]C-리간드 L10)]. 수율: 60 mg, 38 %. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 298 K, relative to Me₄Si): 6.96-7.08 (m, 18H), 7.14 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.26-7.34 (m, 10H), 7.37 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.43 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.48-7.63 (m, 8H), 7.87-7.91 (m, 4H), 7.96 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.17 (t, J = 8.0 Hz, 1H). Positive FAB-MS: m/z 1181 [M]⁺.

[0158] 화합물 13: [Au(dpiq-리간드 L10)]. 수율: 30 mg, 45 %. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆, 298 K, relative to Me₄Si): 7.01-7.08 (m, 18H), 7.13 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 7.29-7.60 (m, 22H), 7.61 (t, J = 5.0 Hz, 1H), 7.84-7.94 (m, 3H), 7.95 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 8.07 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 8.41 (d, J = 10.0 Hz, 1 H), 8.50

(s, 1H), 8.94 (d, J = 10.0 Hz, 1H). Positive FAB-MS: m/z 1218 [M]⁺.

[0159] 실시예 3

[0160] UV-Vis 흡수 특성

[0161] 298K에서 디클로로메탄 중 화합물 1-13의 자외선 가시광 흡수 스펙트럼은 $10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 에서 흡광계수(ϵ)를 가지며, 240-375 nm에서 강력 흡수대역과 380 - 450 nm에서 다소 강한 진동전자-구조(vibronic-structured)의 흡수대역을 나타내었다. 298K에서 디클로로메탄 중 화합물 1-13의 자외선 가시광 흡수 데이터는 표 1에 정리하였다.

[0162] 도 2에서 보듯이, 298K에서 디클로로메탄 중 화합물 1-3은 250-290 nm에서 강력 흡수대역과 ca. 370 - 410 nm에서 다소 강한 진동전자-구조의 흡수대역을 나타내었다. 고에너지 대역은 벤질옥시 유닛의 스핀-허용 내부리간드(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인한 것이다. 대략 285 nm에서 물 흡광계수가 화합물 1에서 화합물 3까지 증가하였으며, 이는 벤질옥시 유닛의 증가된 수에 기인한 것이다. 285 nm에서 화합물 1, 2, 및 3에 대한 흡광계수(ϵ)는 각각 5.77×10^4 , 6.48×10^4 및 $7.93 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이었다. 저에너지 진동전자-구조의 흡수대역은 ca. 1300 cm^{-1} 의 점진적인 진동 간격을 나타내었으며, 이는 2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C 리간드의 골격 진동 주파수(skeletal vibrational frequency)에 대응한다. 저에너지 흡수는 2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C 리간드의 IL $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이로서 할당되었다.

[0163] 도 3은 화합물 4, 5, 9, 10, 및 11의 전자 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 화합물 4, 5, 9, 10, 및 11은 230-375 nm에서 강력 흡수대역과 380 - 420 nm에서 다소 강한 진동전자-구조의 흡수대역을 나타내었다. 430-500 nm에서 추가적인 흡수 테일이 도 3에서 관찰되었다. 230-375 nm에서의 흡수대역은 주로 카르바잘 유닛의 스핀-허용 내부리간드(IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인한 것이다. 다른 금(III) 화합물과 유사하게, 더 약한 진동전자-구조의 흡수대역은 시험적으로 페닐 고리로부터 피리딜 유닛으로의 전하 전달 특성을 갖는 RC[^]N(R')[^]CR 리간드의 메탈-동요된(metal-perturbed) IL $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 기인한 것이었다. 다른 한편, 3,6-디-터트-부틸카르바잘 치환기가 트리페닐아민 알킬닐 잔기의 4,4' 위치에 도입되었으며, 전자적 동요(electronic perturbation)가 현저하여 리간드 L4, L5 및 L9는 전자가 더 풍부하게 되었으며, IL $\pi \rightarrow \pi^*$ [RC[^]N(R')[^]CR] 및 알킬닐트리아릴아민] 또는 리간드-대-리간드 전하 전달(LLCT) π [알킬닐트리아릴아민] $\rightarrow \pi^*$ [RC[^]N(R')[^]CR] 전이의 혼합 가능성이 있다.

[0164] 도 4 및 도 5는 각각 화합물 6-8 및 화합물 12-13의 전자 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 화합물 6-8은 300-350 nm에서 강력 흡수대역과 ca. 390 - 410 nm에서 다소 강한 진동전자-구조의 흡수대역을 나타내는 반면, 화합물 12-13은 ca. 300-380 nm에서 강력 흡수대역을 나타내었다. 또한, 화합물 13은 ca. 430-450 nm에서 보다 낮은 에너지 대역이 관찰되었다. 실시예 3 및 4에서, 화합물 1-13의 자외선 가시광 흡수 및 발광 스펙트럼 각각은 기본적인 광물리적 데이터를 주었으며, 이는 액상 및 고체상 모두에서 이미터의 발광색을 조절하기 위한 화학 구조의 디자인에 대한 유용한 가이드라인을 제공한다.

[0165] 실시예 4

[0166] 광발광 특성

[0167] 비-발광성 또는 단지 저온에서만 발광을 나타내는 대부분의 다른 금(III) 화합물과는 달리, 실온에서 용액 중 화합물 1-13은 482-695 nm에서 강한 발광성을 나타낸다 (표 1). 도 6은 화합물 1-3의 정규화된 발광 스펙트럼을 나타낸다. 298K의 디클로로메탄 용액 중 화합물 1-3은 $\lambda = 380 \text{ nm}$ 에서의 여기에 의해, 대략 480 nm에서 대역 최대값을 갖는 진동전자-구조의 발광 대역이 관찰되었다. 흥미롭게도, 알킬닐 잔기에 폴리아릴에테르 덴드론을 증가된 양으로 도입한 것이 발광 최대치에서 작은 동요로 귀결되었다. 2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C 트리텐테이트 리간드의 C=C 및 C=N 신축진동 주파수의 특징인 ca. 1300 cm^{-1} 의 점진적인 간격은 여기된 상태 기원에서 트리텐테이트 리간드의 관여를 지시한다. 관련 화합물들의 발광성에 관한 공지된 문헌에 따르면, 화합물 1-3의 발광은 아마도 페닐 고리로부터 피리딜 유닛으로 전하 전달 특성과 결합하여 2,5-F₂-C₆H₃-C[^]N[^]C 트리텐테이트 리간드의 메탈-동요된 IL [$\pi \rightarrow \pi^*$] 상태로부터 기원한 것으로 간주된다.

- [0168] 도 7 및 도 8은 다른 농도에서 PMMA 기판으로 도핑된 화합물 2 및 화합물 3의 박막 필름의 정규화된 발광 스펙트럼을 나타낸다. 두 화합물 모두 디클로로메탄 용액 중의 화합물 2에 대해 관찰된 것과 유사한 발광 에너지를 갖는 유사한 진동전자-구조의 발광 대역을 나타낸다. 발광 기원은 시험적으로 $2,5-F_2-C_6H_3-C\equiv N-C$ 리간드의 메탈-동요된 $IL^3[\pi \rightarrow \pi^*]$ 상태에서부터 비롯된 것으로 간주된다. 디클로로메탄 용액에서 발광 특성들의 대수롭지 않은 변화와는 대조적으로, 포화된 폴리아릴에테르 덴드론은 수지상 금(III) 화합물의 고체상 발광에 현저하게 영향을 준다. 8 wt% 내지 50 wt%까지 증가하는 도판트 농도로 화합물 2에 대해 적색 발광 테일이 관찰되었으며, 이는 니트 필름(neat film)에서 더 두드러졌다. 이러한 관찰 결과는 더 높은 농도에서 분자들이 더 잘 정돈되고 더 잘 패킹된 $2,5-F_2-C_6H_3-C\equiv N-C$ 잔기의 π -스택킹으로부터 귀결된 엑시머 발광에 기인한 것일 수 있다. 장파장쪽 이동 문제(bathochromic problem)는 화합물 3에서 폴리아릴에테르 덴드론의 제2 세대를 알키닐 잔기로 도입함으로써 크게 약화되었다. 도 8에서 보듯이, 화합물 3의 8 wt%에서 50 wt%로, 심지어 100 wt%까지(즉, 니트 필름) 증가하는 도판트 농도에 따라 적색 발광 테일은 사라짐을 알 수 있다. 50 wt% 도판트 농도에서 화합물 3의 발광 대역은 거의 용액에서의 대역과 같은데, 이는 발광 중심 사이의 $2,5-F_2-C_6H_3-C\equiv N-C$ 잔기의 π -스택킹이 감소하였음을 나타낸다. 포화 폴리아릴에테르 덴드론의 사용으로 인해 $2,5-F_2-C_6H_3-C\equiv N-C$ 잔기의 π -스택킹이 억제되고 그 결과 금(III) 발색단 화합물들의 색 순도 및 안정성을 유지 시키기 위해 엑시머 발광이 형성되었음이 처음으로 제시되었다. 본 발명의 몇몇 구체예에서, $2,5-F_2-C_6H_3-C\equiv N-C$ 잔기의 π -스택킹이 폴리아릴에테르 덴드론에 의해 억제되었고, 발광 쿼칭 또는 삼중항-삼중항 소멸을 야기하는 분자들 사이의 분자간 상호작용을 효과적으로 최소화시켰다. 이러한 발광 쿼칭이 있으면 OLED 성능 저하를 피할 수 없을 것이다.
- [0169] 도 9 및 도 10은 각각 실온에서의 디클로로메탄 중의 화합물 4, 5, 11의 정규화된 발광 스펙트럼 및 화합물 6-8의 정규화된 발광 스펙트럼을 보여준다. $\lambda > 380$ nm에서의 여기에 따라, 넓고 구조가 없는 발광 밴드가 ca. 560-695 nm에서 관찰되었다. 리간드 L4-L9 잔기로의 전자-공여 트리페닐아민 치환기의 존재로 인해, 화합물 4-8 및 11에서의 발광 대역의 기원은 시험적으로 전하 전달 $^3LLCT \pi[알키닐트리아릴아민] \rightarrow \pi^*[RC\equiv N(R')\equiv CR]$ 기원의 여기된 상태에서부터 유래된다고 간주된다. 흥미롭게도, 화합물 6-8에 대해 덴드리머의 보다 높은 세대로 트리페닐아민 잔기를 도입한 것이 더 높은 에너지 발광 대역 [$6(591\text{ nm}) < 7(570\text{ nm}) < 8(560\text{ nm})$]으로 귀결되었다. 유사하게, 화합물 4, 5, 및 11은 점차 더 높은 발광 대역 [$4(695\text{ nm}) < 5(646\text{ nm}) < 11(620\text{ nm})$]을 나타내었다.
- [0170] 도 11은 298K에서 디클로로메탄 중 화합물 12 및 13의 정규화된 광발광 스펙트럼을 나타낸다. 화합물 12에 대하여 대략 600 nm에서 대역 최대값을 갖는 진동전자-구조의 흡수대역이 관찰되고, 화합물 13에 대하여는 660 nm에서 중심을 갖는 넓은 저에너지 구조없는(structureless) 발광대역이 관찰되었다.
- [0171] 도 12는 다른 농도에서 PMMA 기판으로 도핑된 화합물 4의 박막 필름의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 2 wt%로부터 50 wt%까지 증가하는 도판트 농도에 따라 540 내지 590 nm의 발광 대역에서 적색 이동이 관찰되었다. 니트 필름(neat film)에서 발광 최대치는 대략 591 nm에서의 50 wt% 박막 필름에서의 것과 거의 동일하였으며, 이러한 관찰 결과는 50 wt%로부터 100 wt%(즉, 니트 필름)까지 증가하는 도판트 농도를 갖는 화합물 4의 $2,5-F_2-C_6H_3-C\equiv N-C$ 잔기의 π -스택킹 정도가 유사함을 제시한다. 이러한 농도 의존성 발광은 다른 구조적으로 관련된 금(III) 화합물에서도 관찰되었는데, 이는 아마도 $2,5-F_2-C_6H_3-(C\equiv N-C)$ 리간드의 $\pi-\pi$ 스택킹으로부터 나오는 박막 필름에서의 2량체/올리고머 또는 엑시머 발광 때문일 것이다. 이러한 농도 의존성 색 가변성은 OLED의 발광 색과 도판트 농도 사이의 관계를 이용함에 의해서 획득될 수 있으며, 그리하여 OLED에 적용시 최적의 발광 색 스펙트럼을 제공할 수 있을 것이다.

[0172] [표 1]

Photophysical data for compounds 1-13					
Compound	Medium (T / K)	Absorption λ_{max} / nm (λ_{max} / $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Emission λ_{max} / nm (τ_0 / μs)	$\Phi_{\text{sol}}^{[a]}$	$\Phi_{\text{film}}^{(\%)^{[b]}}$
1	CH ₂ Cl ₂ (298)	285 (56850), 330 (15820), 365 (6825), 390 (5340), 410 (3660)	482, 512 (<0.1)	4×10^{-3}	[c]
2	CH ₂ Cl ₂ (298)	285 (64800), 330 (17570), 365 (7170), 390 (5705), 410 (3706)	482, 512 (<0.1)	7×10^{-3}	0.16
3	CH ₂ Cl ₂ (298)	285 (79250), 330 (18870), 365 (8490), 390 (6515), 410 (4465)	482, 512 (<0.1)	9×10^{-3}	0.20
4	CH ₂ Cl ₂ (298)	242 (114410), 300 (54050), 330 (64500), 350 (41940), 390 (4740), 410 (5850)	695 (<0.1)	3×10^{-3}	0.57
5	CH ₂ Cl ₂ (298)	244 (233310), 290 (108980), 302 (95340), 330 (69580), 350 (51510), 386 (7830), 408 (7585)	646(<0.1)	0.10	0.39
6	CH ₂ Cl ₂ (298)	243 (121150), 262 (85205), 295 (58750), 327 (60250), 344 (45430), 391 (15830), 411 (12320)	591 (0.13)	0.13	0.17
7	CH ₂ Cl ₂ (298)	243 (267750), 262 (168070), 295 (122600), 327 (83120), 344 (67300), 391 (15490), 411 (10355)	570 (0.14)	9×10^{-2}	0.15
8	CH ₂ Cl ₂ (298)	243 (435480), 262 (240790), 295 (203110), 327 (89210), 344 (73810), 391 (15290), 411 (11360)	560 (0.13)	3×10^{-2}	0.13
9	CH ₂ Cl ₂ (298)	240 (142790), 267 (82950), 299 (65346), 328 (60178), 394 (14570), 414 (11860)	610 (0.2)	6×10^{-2}	0.20
10	CH ₂ Cl ₂ (298)	250 (83740), 267 (53065), 299 (41255), 328 (40790), 383 (7210), 402 (7380)	632 (<0.1)	2×10^{-2}	[c]
11	CH ₂ Cl ₂ (298)	244 (523880), 300 (257760), 330 (112970), 350 (71705), 386 (12210), 408 (9510)	620 (<0.1)	1×10^{-2}	0.28
12	CH ₂ Cl ₂ (298)	312 (67670), 328 (68820), 362 (102045), 428 (10580)	660 (<0.1)	2×10^{-3}	0.20
13	CH ₂ Cl ₂ (298)	300 (74215), 328 (77945), 346 (107635), 362 (104550), 430 (11890), 450 (10620)	600, 650 (<0.1)	2×10^{-3}	0.05

[a] The luminescence quantum yield, measured at room temperature using [Ru(bpy)₃]Cl₂ in aqueous state as the reference (excitation wavelength = 436 nm, $\Phi_{\text{lum}} = 0.042$)

[b] Φ_{film} of Au(III) compounds doped into MCP excited at wavelength of 320 nm

[c] Not determined

[0173]

[0174] 실시예 5

[0175] 본 발명의 구체예에 따른 유기 EL 소자는 하기 방법으로 제작되었다.

[0176] a) 시판중인 세제 Decon 90 내에서 30 Ω /면적의 시트 저항을 갖는 투명 애노드 ITO-코팅된 봉규산 유리 기판 (38 mm x 38 mm)을 초음파처리하고 18.2 mega-ohm의 고유저항을 갖는 탈이온수에서 15분 동안 세척한 후 1 시간 동안 120 $^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 건조하였다. 그런 다음, 유기층으로의 더 나은 정공주입을 위해 ITO-코팅된 글래스 기판의 일함수를 증가시키기 위하여 상기 기판을 수은 그리드 램프가 구비된 Jelight 42-220 UVO-Cleaner에서 15분 동안 UV-오존 처리하였다.

[0177] b) 40-nm 두께 PEDOT:PSS 정공전달층을 Laurell WS-400Ez-6NPP-Lit2 single wafer spin processor를 사용하여 7000 rpm에서 30초 동안 a) 단계의 ITO-코팅된 글래스 기판위에 스핀코팅한 후, 공기 중 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 동안 소성시켰다.

[0178] c) 30-nm 두께의 발광층을 Laurell WS-400Ez-6NPP-Lit2 single wafer spin processor를 사용하여 6000 rpm에서 25초 동안 b) 단계의 PEDOT:PSS 층에 스핀코팅한 후, 공기 중 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분 동안 소성시켰으며, 이 과정에서 화합물 2를 5 내지 50%까지 범위의 다른 농도에서 발광 MCP 층으로 도핑시켰다.

[0179] d) 상기 기판을 진공 챔버에 넣고 상기 챔버를 1 bar에서 5×10^{-6} mbar까지 펌프작업하였다.

[0180] e) 30-nm 두께 BA1q 전자전달층을 도핑된 CBP 발광층 상에 열증착법을 사용하여 증착시켰다.

[0181] f) 0.8-nm 두께 LiF층과 80 nm 두께 Al층을 상기 BA1q 층 상에 열증착법을 사용하여 증착시켜서 전자-주입 캐소드를 형성하였다.

[0182] 탄탈륨 보트(tantalum boats)를 통해 전류를 인가하여 열증착법에 의해 탄탈륨 보트로부터 BA1q, LiF 및 Al을 제조하였다. 수정 진동자 및 Sigma SQM-242 석영 수정 카드로 증착율을 모니터하였으며, 유기층 및 금속층을 모두 0.1-0.2 nm/s로 조절하였다. 유기 EL 소자의 전류밀도-전압-휘도 특성을 주변공기 조건하에서 프로그램가

능한 eithley model 2420 power source 및 a Spectrascan PR 655 colorimeter로 측정하였다. 상기 소자는 472 nm에서 피크 최대값을 갖는 진동전자-구조 청색 발광 및 670 cd/m²의 최대 휘도값을 나타내었다.

[0183] 실시예 6

[0184] 화합물 3, 6-10이 발광층으로서 MCP로 도핑된 것을 제외하고는, 실시예 5에 기술된 것과 동일한 물질 및 처리방법이 적용된다.

[0185] 실시예 7

[0186] 화합물 4, 5, 11-13이 발광층으로서 MCP로 도핑된 것을 제외하고는, 실시예 5에 기술된 것과 동일한 물질 및 처리방법이 적용된다. 화합물 4, 5, 및 11에 대하여, 5 nm 두께의 TmPyPB 및 30 nm 두께의 3TPYMB가 전자전달층으로서 사용되었으며, 화합물 12 및 13에 대하여, 30 nm 두께의 BmPyPhB가 전자전달층으로서 사용되었다. 도 13-24는 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 2-13을 갖는 결과적인 OLED의 전계발광 스펙트럼을 도시한다.

[0187] 표 2는 선택된 금(III) 화합물을 발광층으로서 MCP로 도핑시킨 OLED의 성능을 요약한 것이다. 도 25는 발광층으로서 MCP로 도핑된 화합물 4를 갖는 소자의 a) 전류 효율, b) 전력 효율, 및 c) 외부 양자 효율을 나타낸 것이다. MCP 층으로 도핑된 20% 화합물 4를 갖는 최적화된 소자에 대하여, 각각 22.7 cd/A, 17.7 lm/W, 및 7.60 %의 높은 전류, 전압, 및 외부 양자 효율이 획득되었다. 이러한 높은 소자 효율은 이리듐(III)계에 기반한 용액-처리가능한 OLED의 효율에 견줄만 하였고, 플래티늄(II)계, 루테튬(II)계, 및 레늄(II)계와 같은 다른 전이 금속 중심들에 기반한 용액-처리가능한 OLED의 효율보다 훨씬 높았다. 또한, 그러한 소자들은 (0.49, 0.49)의 우수한 CIE 좌표를 갖는, 넓고 구조가 없는 황색 발광 스펙트럼을 나타낸다. 본 발명의 몇몇 구체예에서, 이들 금(III) 덴드리머는 바람직한 전계발광 특성을 가지며 OLED용 전기인광 도판트의 유망한 후보군이다.

[0188] [표 2]

[0189] 인광 도판트로서 금(III) 화합물을 사용한 OLED의 특성

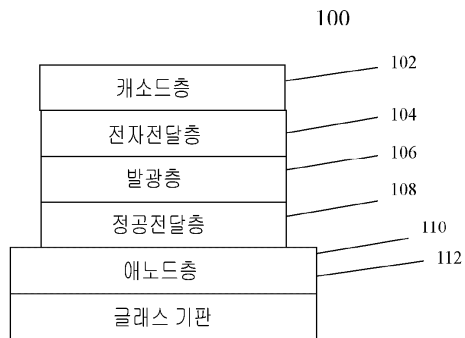
화합물	최대휘도 (cd/m ²)	전류효율(cd/A)	전력효율(lm/W)	EQE (%)
2	670	3.3	1.3	1.2
3	800	6.7	3.5	2.5
4	10,300	22.7	17.7	7.6
5	2,200	21.9	16.4	7.0
6	2,800	10.6	6.1	3.7
7	1,700	4.7	3.3	1.6
8	1,100	1.0	0.6	0.4
9	4,300	13.7	10.8	4.3
10	3,100	16.1	12.6	5.1
11	900	11.4	9.6	3.8
12	3,800	20.0	16.4	6.3
13	650	1.2	0.8	0.9

[0190]

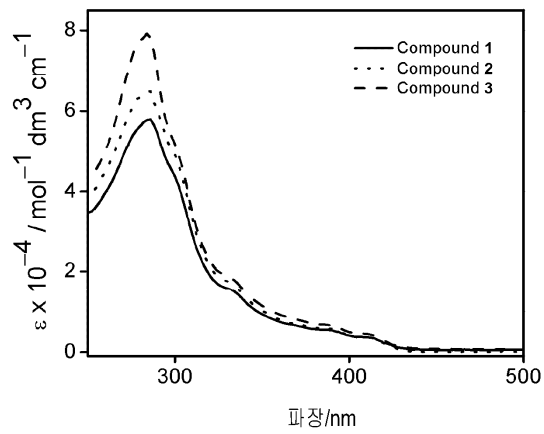
[0191] 이들 실시예들은 본 발명의 일부 구체예를 설명하기 위해 제공된 것이며, 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

도면

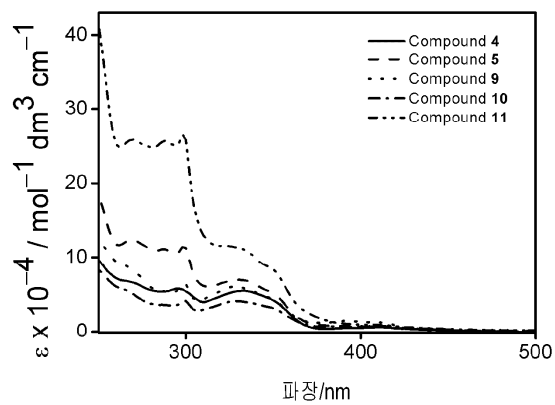
도면1



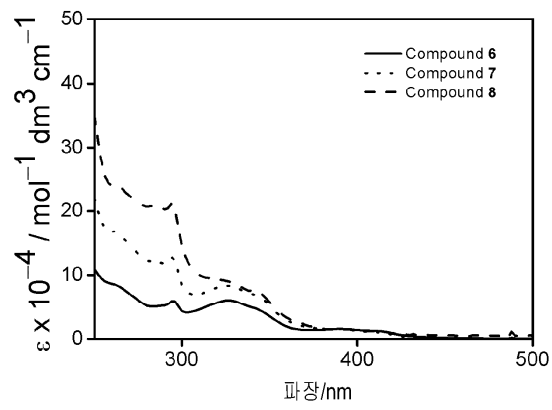
도면2



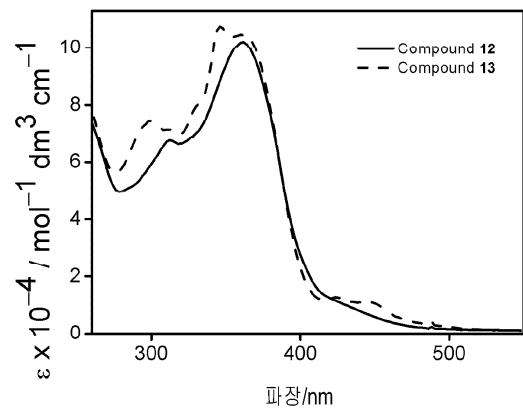
도면3



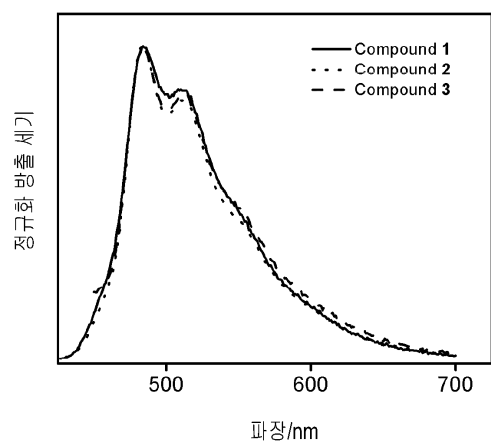
도면4



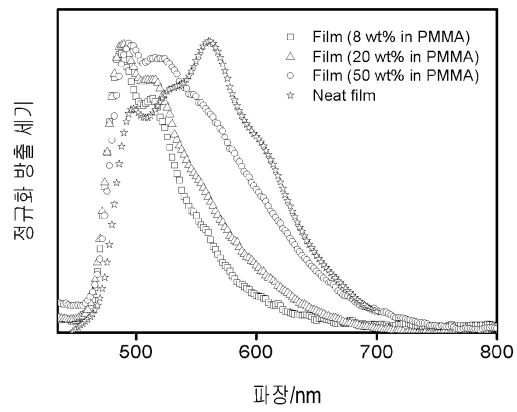
도면5



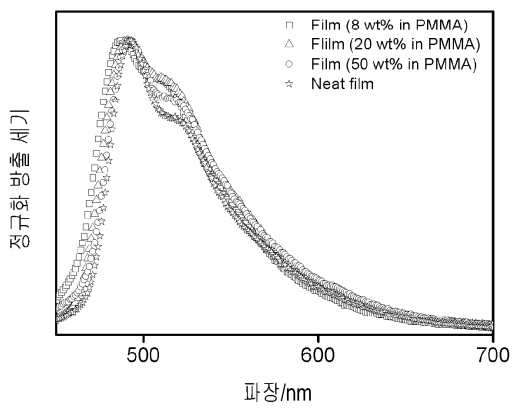
도면6



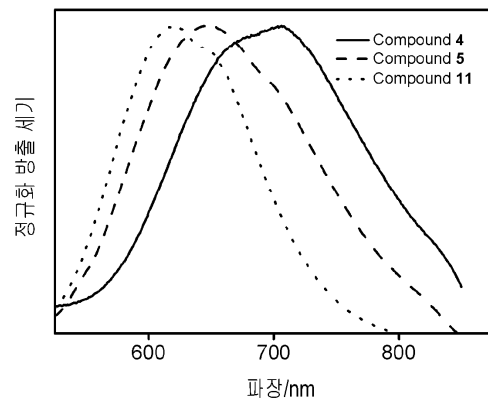
도면7



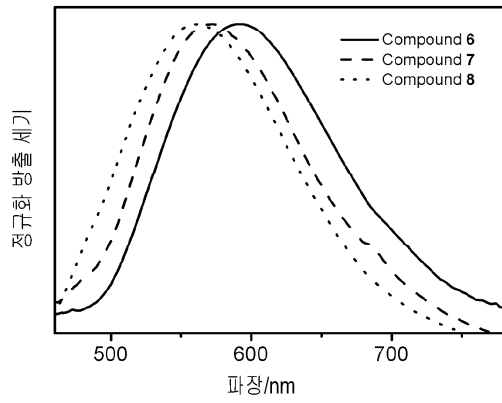
도면8



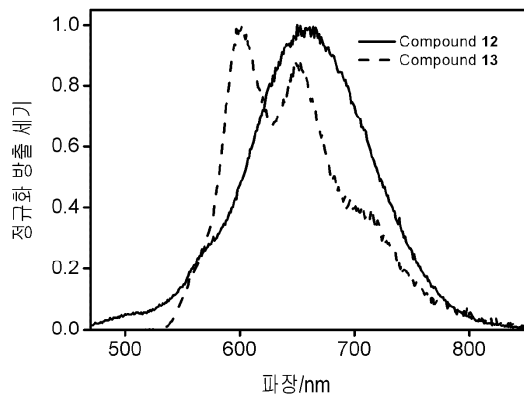
도면9



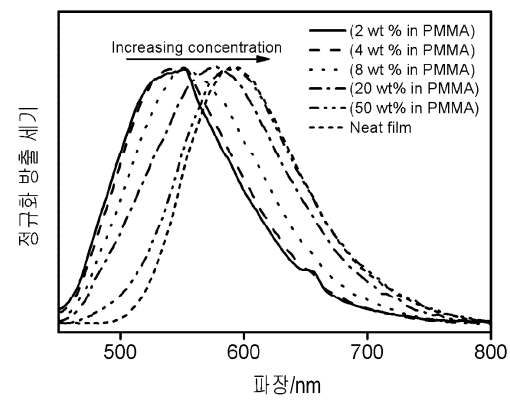
도면10



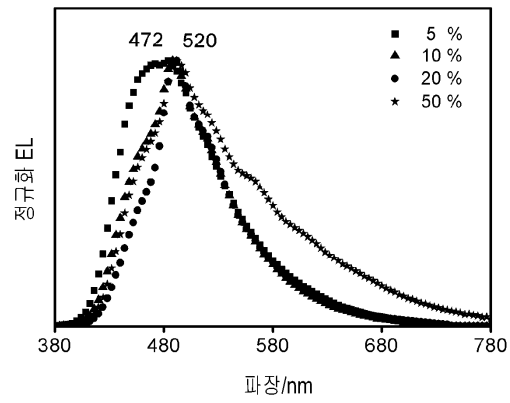
도면11



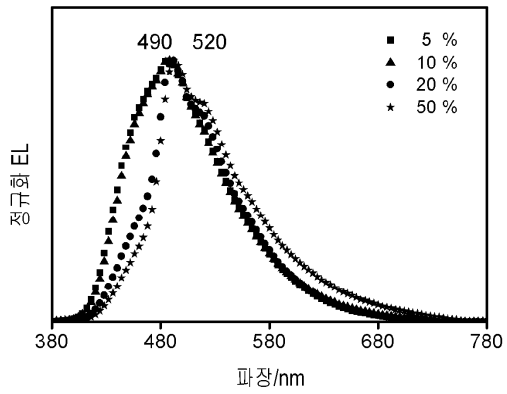
도면12



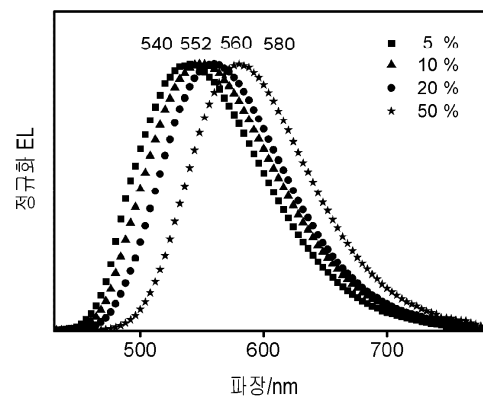
도면13



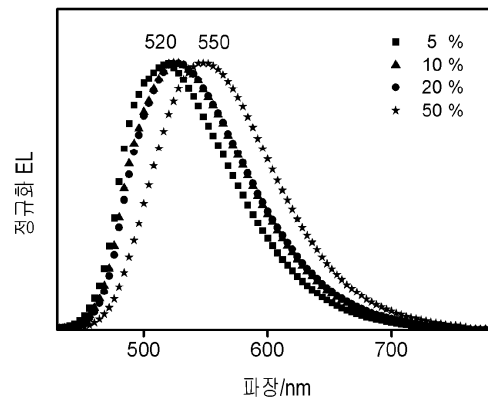
도면14



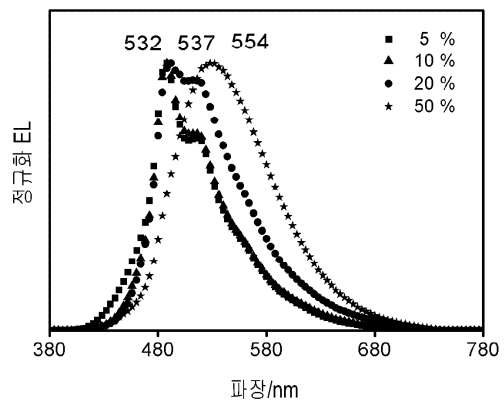
도면15



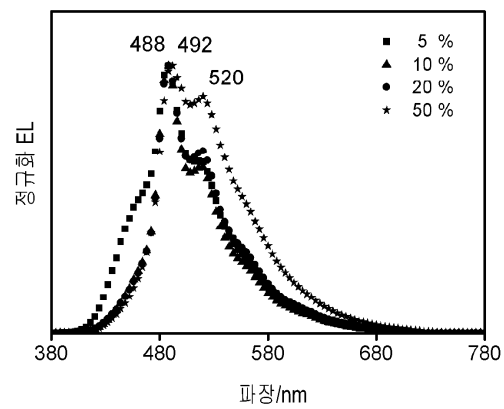
도면16



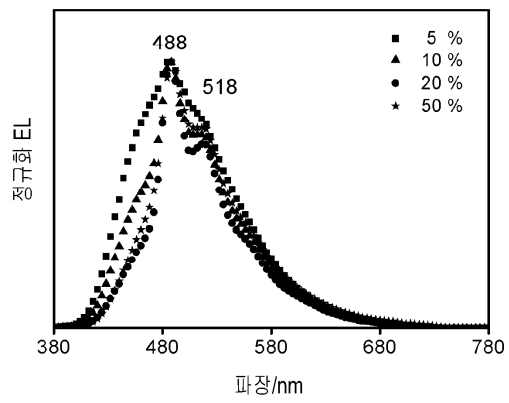
도면17



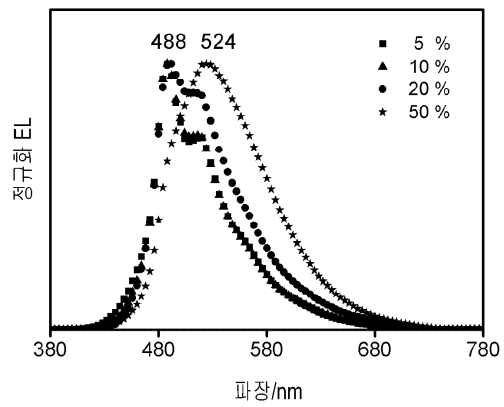
도면18



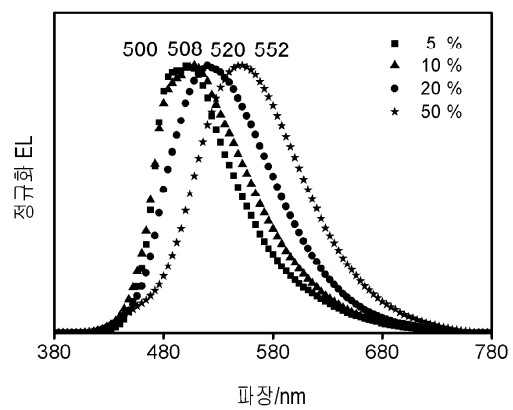
도면19



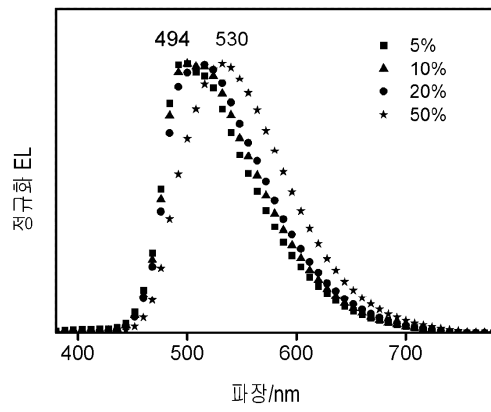
도면20



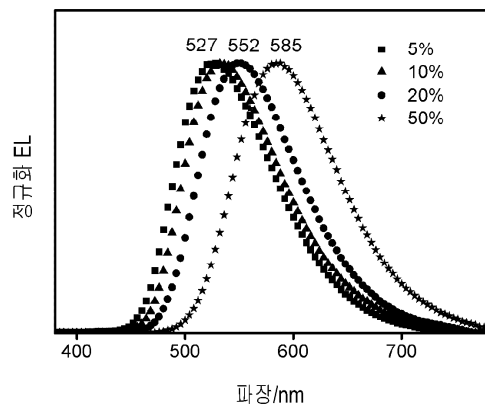
도면21



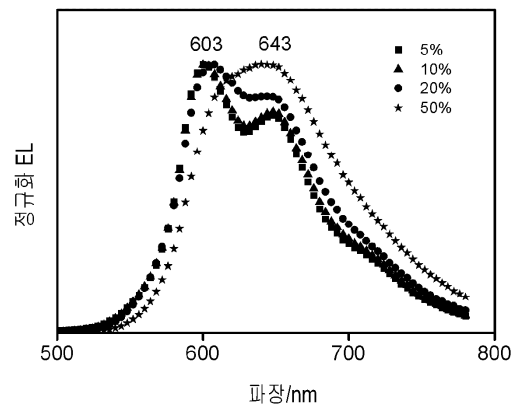
도면22



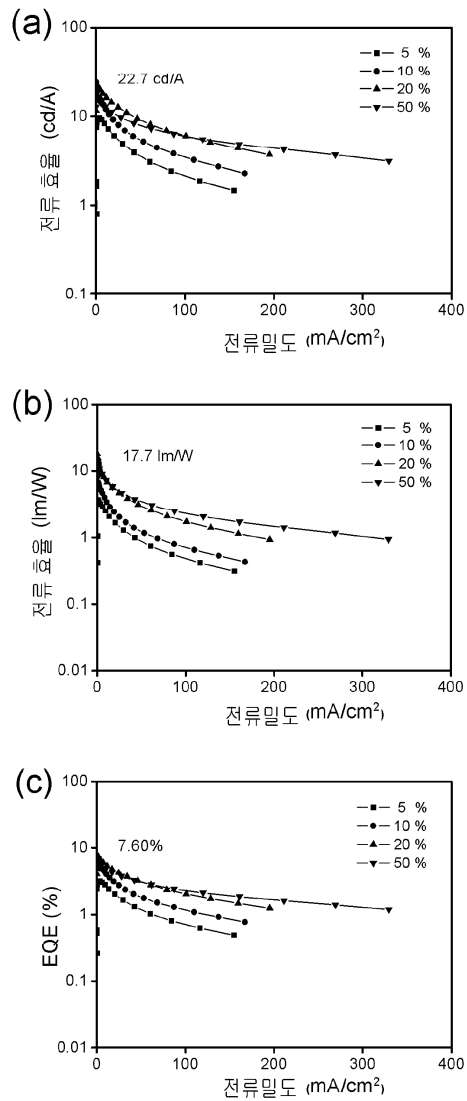
도면23



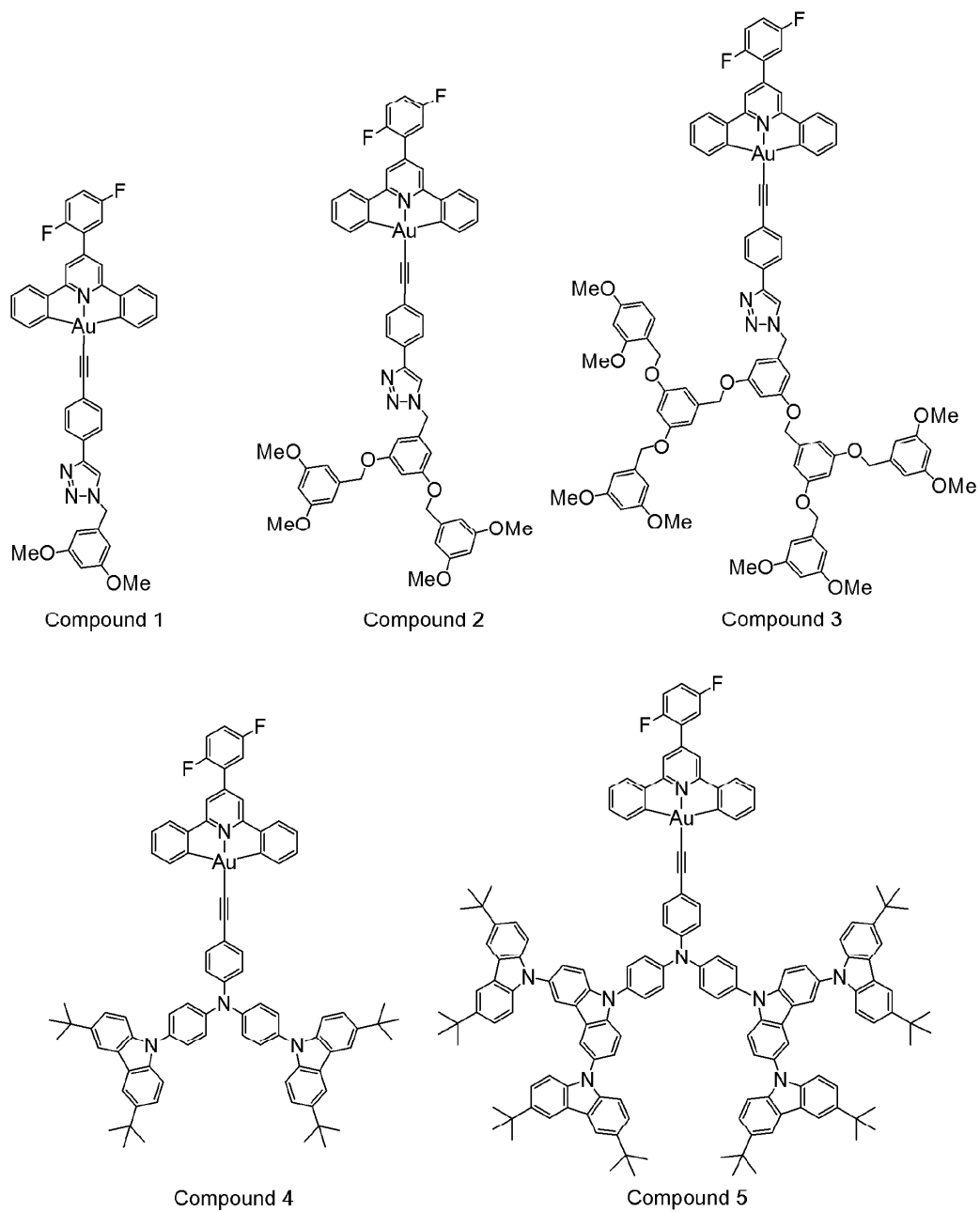
도면24



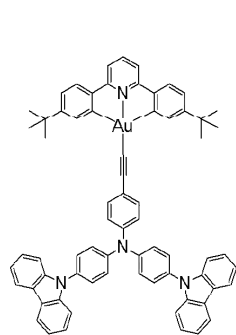
도면25



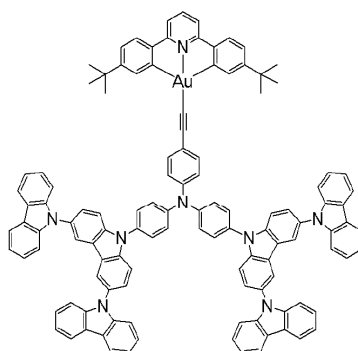
도면26a



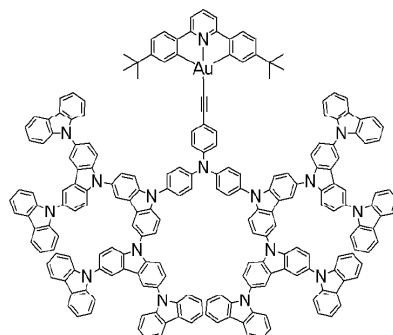
도면26b



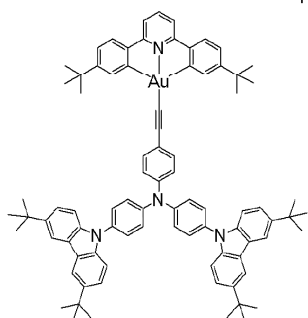
Compound 6



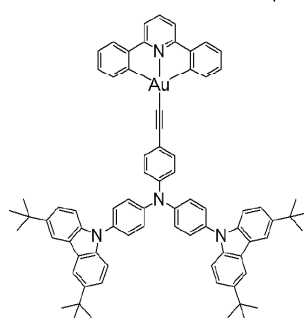
Compound 7



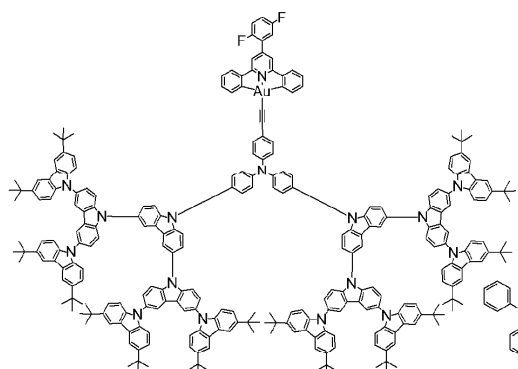
Compound 8



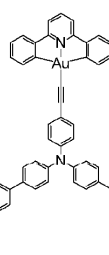
Compound 9



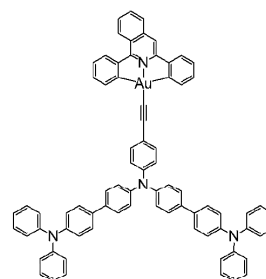
Compound 10



Compound 11



Compound 12



Compound 13

专利名称(译)	标题：含有用于有机发光器件的树枝状聚合物的发光金 (III) 化合物及其制备方法		
公开(公告)号	KR1020140131342A	公开(公告)日	2014-11-12
申请号	KR1020147024467	申请日	2013-03-01
[标]申请(专利权)人(译)	香港大学 多大学的香港.		
申请(专利权)人(译)	香港大学		
当前申请(专利权)人(译)	香港大学		
[标]发明人	YAM WING WAH VIVIAN 얌윙와비비안 TANG MAN CHUNG KOBE 탕만중코비 CHAN MEI YEE MAGGIE 찬메이이매기 WONG MAN CHUNG KEITH 윙만중키이스		
发明人	얌, 윙와, 비비안 탕, 만중, 코비 찬, 메이이, 매기 윙, 만중, 키이스		
IPC分类号	C09K11/06 C01G7/00 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C01G7/00 H01L51/50 C07D307/78 C07D471/04 H01L51/0084 C07F1/12 C07F7/0805 C07F7/0812 C09K2211/188 G05D21/00 G06Q10/10 G06Q50/02 H01L51/0072 H01L51/0091 H01L51/0095 H01L51/5012		
代理人(译)	이건주 胡恩		
优先权	61/605533 2012-03-01 US		
其他公开文献	KR101670763B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明包括的环金属联合三齿金 (III) 的协调由下述通式化合物和至少一种强 σ -供体到一个新的类型的饱和或共轭的树枝状的，金 (III) 化合物 (通过I) 含有表示的化学结构， (一世) 其中， (-) [金]为环烷基金属联合三齿金 (III) 组； (B) 的单位是 σ -捐赠化工集团； (C) 的单元B是树突含有树枝状聚合物的一个分支点的中心； (D) 的C为树枝状聚合物或树突GT的表面基团的任意单位； (E) - n = 0或1，并且它提供了一个树枝状聚合物。

