



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월14일
(11) 등록번호 10-1172336
(24) 등록일자 2012년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/02 (2006.01) C07F 9/10 (2006.01)
C07F 9/6568 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7006034
(22) 출원일자(국제) 2004년09월28일
심사청구일자 2009년09월25일
(85) 번역문제출일자 2006년03월28일
(65) 공개번호 10-2006-0088889
(43) 공개일자 2006년08월07일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/010836
(87) 국제공개번호 WO 2005/033244
국제공개일자 2005년04월14일
(30) 우선권주장
103 45 572.8 2003년09월29일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US4128650 A
US4461895 A
EP1348711 A

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
포르테 로코
독일 65933 프랑크푸르트 레르헨슈트라세 5
슈퇴셀 필리프
독일 65929 프랑크푸르트 호르텐진링 17
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 김수미

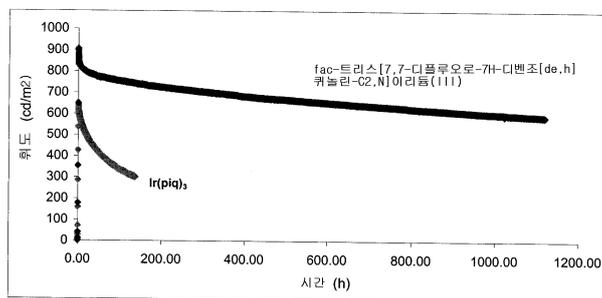
(54) 발명의 명칭 금속 착체

(57) 요약

본 발명은 광범위한 의미에서 전자 산업의 상이한 용도에서 작용성 물질의 형태로 사용될 수 있는 신규 금속 착체에 관한 것이다. 본 발명의 화합물은 화학식 (1) 및 (4) 에 개시되어 있다.

대표도 - 도1

본 발명의 도판트 Ir1 및 비교 도판트 Ir(piq)₃ 로 제조된 디바이스의 수명 비교



(72) 발명자

게르하르트 안야

독일 97209 바이트쇠히하임 훔볼트슈트라쎄 29

페슈트베버 호르스트

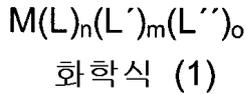
독일 34830 길저베르크-빈터샤이트 덴크말슈트라쎄
6

특허청구의 범위

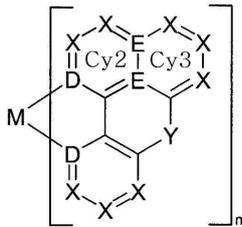
청구항 1

하기 화학식 (2a) 의 부분-구조 M(L)_n 을 함유하는 하기 화학식 (1) 의 화합물 :

[화학식 1]



[화학식 2a]



화학식 (2a)

(식 중, 사용된 기호 및 지시는 하기와 같다 :

M 은 Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt 또는 Au 이고 ;

Y 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, BR¹, CR₂, C=O, C=NR¹, C=CR₂, SiR¹₂, NR¹, PR¹, AsR¹, SbR¹, BiR¹, P(O)R¹, P(S)R¹, P(Se)R¹, As(O)R¹, As(S)R¹, As(Se)R¹, Sb(O)R¹, Sb(S)R¹, Sb(Se)R¹, Bi(O)R¹, Bi(S)R¹, Bi(Se)R¹, O, S, Se, Te, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂ 또는 단일 결합이고 ;

D 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 탄소 원자, 질소 원자 또는 인 원자이며, 단, 하나의 D 가 탄소 원자이고 나머지 다른 하나의 D 는 질소 원자 또는 인 원자이고 ;

X 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, CR, N 또는 P 이거나 ; 또는 하나 이상의 X-X 단위는 NR, S 또는 O 이거나 ; 또는 기호 E 의 하나가 N 이면 융합된 부분-사이클 Cy2 및 Cy3 내의 하나의 X-X 단위는 CR, N 또는 P 이고 ;

E 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, C 또는 N 이며, 단 하나 이상의 기호 E 는 C 이고, 또한 하나의 기호 E 가 N 이면 융합된 부분-사이클 Cy2 및 Cy3 내의 정확히 하나의 X-X 단위는 CR, N 또는 P 이고 ;

R 은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, Br, I, OH, NO₂, CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기이며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S-, -NR¹-, -(C=O)-, -(C=NR¹)-, -P=O(R¹)- 또는 -CONR¹- 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F, 또는 탄소수 1 내지 14 의 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기에 의해 대체될 수 있고 하나 이상의 비방향족 R 라디칼에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 동일한 고리 및 상이한 고리 둘 다에 서의 다수의 치환체 R 은 추가의 모노- 또는 폴리환형, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있고;

R¹ 은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼 이고 ;

n 은 1, 2 또는 3 이고 ;

화학식 (1) 에서 리간드 L' 및 L'' 는 단일음이온성 (monoanionic), 두자리 킬레이트 리간드이고, m 및 o 는

각 경우에 동일하거나 또는 상이하며 0, 1 또는 2 임).

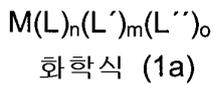
청구항 2

삭제

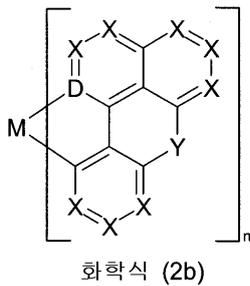
청구항 3

제 1 항에 있어서, 각 경우에 동일하게 또는 상이하게는, 하기 화학식 (2b) 의 하나 이상의 부분-구조 M(L)_n 을 함유하고, 각 경우에 동일하게 또는 상이하게는, 하기 화학식 (3) 의 부분-구조 M(L')_m 을 임의로 함유하는 하기 화학식 (1a) 의 화합물 :

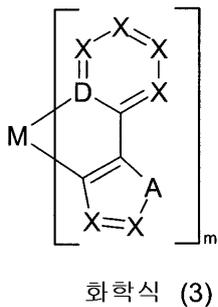
[화학식 1a]



[화학식 2b]



[화학식 3]



(식 중, M, X, Y, R, R¹, L", n, m 및 o 는 각각 제 1 항에서 기술된 바와 같이 정의되고, 추가의 기호 및 지시는 각각 하기와 같이 정의된다 :

D 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, N 또는 P 이고 ;

A 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, -CR=CR-, -N=CR-, -P=CR-, -N=N-, -P=N-, NR, PR, O, S 또는 Se 임).

청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, 기호 M = Rh, Ir, Pd 또는 Pt 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, 기호 n = 2 또는 3 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 기호 D = N 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

제 1 항, 제 3 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 기호 X = CR 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

제 1 항, 제 3 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 기호 Y = CR₂, C=O, C=CR₂, NR¹, PR¹, P(O)R¹, O, S, SO, SO₂ 또는 단일 결합인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9

제 1 항, 제 3 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, R 이 하기인 것을 특징으로 하는 화합물 :

R 은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, H, F, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기이며, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, 또는 탄소수 1 내지 6 의 아틸 또는 헤테로아틸기에 의해 대체될 수 있고 하나 이상의 비방향족 R 라디칼에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 동일한 고리 및 상이한 고리 둘 다에서의 다수의 치환체 R 은 함께 추가의 지방족 또는 방향족, 모노- 또는 폴리환형 고리 시스템을 형성할 수 있음.

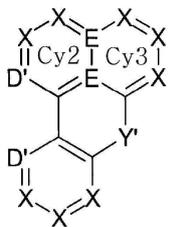
청구항 10

제 1 항, 제 3 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, Y 가 스피로 탄소 원자인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 11

하기 화학식 (4a) 의 화합물 :

[화학식 4a]



화학식 (4a)

(식 중, 기호 X 및 E 는 각각 제 1 항에서 기술된 바와 같이 정의되고, 추가의 기호는 하기와 같다 :

Y' 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, BR¹, CR₂, C=NR¹, C=CR₂, SiR¹₂, PR¹, AsR¹, SbR¹, BiR¹, P(O)R¹, P(S)R¹, P(Se)R¹, As(O)R¹, As(S)R¹, As(Se)R¹, Sb(O)R¹, Sb(S)R¹, Sb(Se)R¹, Bi(O)R¹, Bi(S)R¹, Bi(Se)R¹, Se, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂ 또는 TeO₂ 이고 ;

D' 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, C-H, N 또는 P 이고, 단, 하나의 기호 D' 는 C-H 이고, 나머지 다른 하나의 기호 D' 는 N 또는 P 이고 ;

R 및 R¹ 은 각각 제 1 항에서 기술된 바와 같이 정의됨).

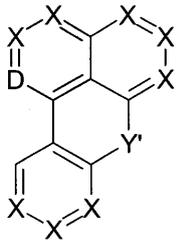
청구항 12

삭제

청구항 13

제 11 항에 있어서, 하기 화학식 (4b) 의 화합물 :

[화학식 4b]



화학식 (4b)

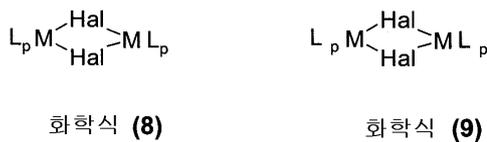
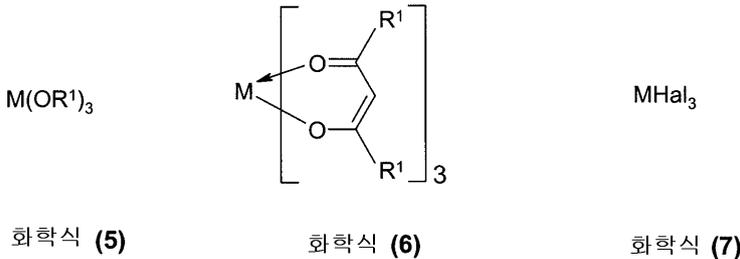
(식 중, D 는 N 또는 P 이고,

X 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, CR, N 또는 P 이거나; 또는 하나 이상의 X-X 단위는 NR, S 또는 O 이고;

Y' 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, BR¹, CR₂, C=NR¹, C=CR₂, SiR¹₂, PR¹, AsR¹, SbR¹, BiR¹, P(O)R¹, P(S)R¹, P(Se)R¹, As(O)R¹, As(S)R¹, As(Se)R¹, Sb(O)R¹, Sb(S)R¹, Sb(Se)R¹, Bi(O)R¹, Bi(S)R¹, Bi(Se)R¹, Se, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂ 또는 TeO₂ 임).

청구항 14

제 11 항 또는 제 13 항에 따른 화학식 (4a) 또는 (4b) 의 화합물을 화학식 (5) 의 금속 알콕시드, 화학식 (6) 의 금속 케토케토네이트, 또는 화학식 (7), (8) 또는 (9) 의 모노- 또는 폴리환형 금속 할라이드와 반응시킴으로써, 제 1 항, 제 3 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 제조하는 방법 :



(식 중, 기호 M 및 R¹ 은 각각 제 1 항 또는 제 3 항에서 정의된 바와 같고, p = 1 또는 2 이고, Hal = F, Cl, Br 또는 I 임).

청구항 15

제 11 항 또는 제 13 항에 따른 화학식 (4a) 또는 (4b) 의 화합물을, 알콕시드, 할라이드 및 히드록실로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상 및 케토케토네이트 라디칼 둘 다를 갖는 이리듐 화합물과 반응시킴으로써, 제 1 항, 제 3 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 제조하는 방법.

청구항 16

제 1 항, 제 3 항, 제 6 항, 제 11 항 또는 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 순도 (¹H NMR, HPLC 또는 이들 모두에 의해 측정됨) 가 99% 초과인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 17

제 1 항, 제 3 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 하나 이상 함유하는 공액, 부분-공액 또는 비공액 중합체 또는 덴드리머 (dendrimer).

청구항 18

제 17 항에 있어서, 제 1 항에서 정의된 하나 이상의 R 이 중합체 또는 덴드리머에 대한 결합인 것을 특징으로 하는 중합체 또는 덴드리머.

청구항 19

제 17 항에 있어서, 중합체가 폴리플루오렌, 폴리스피로비플루오렌, 폴리파라페닐렌, 폴리카르바졸, 폴리비닐카르바졸, 폴리티오펜 및 폴리케톤의 군으로부터 선택되거나, 그렇지 않으면 플루오렌, 스피로비플루오렌, 파라페닐렌, 카르바졸, 비닐카르바졸, 티오펜 및 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 복수의 단위들을 갖는 공중합체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중합체.

청구항 20

삭제

청구항 21

제 1 항, 제 3 항, 제 6 항, 제 11 항 또는 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 하나 이상 포함하는 전자 부품.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 태양 전지 (O-SC) 또는 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 인 것을 특징으로 하는 전자 부품.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전계발광 소자와 같은 유기 전자 디바이스에서의 신규 물질 및 물질 혼합물의 용도, 및 그에 기재한 디스플레이에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

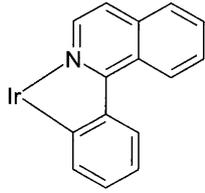
[0002] 광범위한 의미에서 전자 산업 내에서 분류될 수 있는 상이한 유형의 적용 시리즈에서, 기능성 물질로서의 유기 반도체의 사용은 최근 현실성 있어 졌거나 또는 가까운 미래에 기대된다. 예를 들어, 감광 유기 물질 (예를 들어 프탈로시아닌) 및 유기 전하 수송 물질 (일반적으로 트리아릴아민-기재 정공 수송체) 은 이미 수년간 복사기에서 그 사용을 발견하였다. 일부는 가시 스펙트럼 구역에서 빛을 방출할 수도 있는 특정 반도체 유기 화합물의 사용이, 예를 들어 유기 전계발광 디바이스에서, 즉시 시장에 투입되기 시작하고 있다. 그의 개별 성분인 유기 발광 다이오드 (OLED) 는 하기와 같은 매우 광범위한 적용 스펙트럼을 갖고 있다 :

[0003] 1. 단색 또는 다색상 디스플레이 소자용 백색 또는 색상 후광 (예를 들어 휴대 계산기에서, 이동 전화기 및 기타 휴대용 적용을 위해),

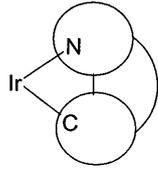
[0004] 2. 넓은-표면적 디스플레이 (예를 들어 교통 신호, 광고게시판 등),

- [0005] 3. 모든 색상 및 형태의 발광 소자,
- [0006] 4. 휴대용의 단색 또는 전-색상 수동 매트릭스 디스플레이 (예를 들어 이동 전화기, PDA, 캠코더 등),
- [0007] 5. 광범위한 적용용 전-색상, 넓은-표면적, 고-해상도 활성 매트릭스 디스플레이 (예를 들어 이동 전화기, PDA, 랩탑, 텔레비전 등).
- [0008] 상기 적용의 일부의 개발은 이미 매우 많이 발전되었다. 예를 들어, 유기 디스플레이가 있는 Kodak 사의 디지털 카메라 또는 Pioneer 사의 카 라디오처럼, 간단한 OLED 를 함유하는 디바이스가 이미 시장에 도입되었고 ; 그럼에도 불구하고, 여전히 기술적 진보에 대한 큰 요구가 있다.
- [0009] 최근에 나온 이러한 방향에서의 발전은 형광 대신에 인광을 나타내는 유기금속 착체의 사용이다 [M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, Appl. Phys. Lett. **1999**, 75, 4-6]. 양자-역학적 이유에서, 유기금속 화합물을 사용하여 4 배 이하의 양자 효율, 에너지 효율 및 동력 효율이 가능하다. 이러한 신규 발전이 우선 그 자체를 구축할 것인가는, 상응하는 디바이스 구성물이 OLED 에서 이러한 이점을 또한 유용화 할 수 있는지가 밝혀질 수 있는가에 따라 크게 다르다 (삼중 방출 = 단일 방출에 비한 인광 = 형광). 여기에서 실용적 사용을 위한 필수 조건은, 이동 적용을 가능하게 하기 위해 특히 높은 작동 수명, 열적 스트레스 및 낮은 사용에 대한 높은 안정성 및 작동 전압이다.
- [0010] 유기 전계발광 디바이스의 일반적인 구조는 예를 들어, US 4,539,507 및 US 5,151,629 에 기술되어 있다.
- [0011] 전형적으로, 유기 전계발광 디바이스는 진공 방법 또는 다양한 인쇄 방법에 의해 서로 적용되는 다수의 층으로 이루어져 있다. 이러한 층은 구체적으로 하기와 같다 :
- [0012] 1. 운반 플레이트 = 지지체 (전형적으로 유리 또는 플라스틱 필름).
- [0013] 2. 투명 애노드 (전형적으로 인듐 주석 산화물, ITO).
- [0014] 3. 정공 주입층 (Hole Injection Layer = HIL) : 예를 들어 구리 프탈로시아닌 (CuPc) 또는 전도성 중합체 예컨대 폴리아닐린 (PANI) 또는 폴리티오펜 유도체 (예컨대 PEDOT) 를 기재로 한 것.
- [0015] 4. 하나 이상의 정공 수송 층 (Hole Transport Layer = HTL) : 전형적으로 트리아릴아민 유도체, 예를 들어 제 1 층으로서 4,4',4"-트리스(N-1-나프틸-N-페닐아미노)트리페닐아민 (NaphDATA) 및 제 2 정공 수송층으로서 N,N'-디(나프틸-1-일)-N,N'-디페닐벤지딘 (NPB) 을 기재로 한 것.
- [0016] 5. 하나 이상의 방출 층 (Emission Layer = EML) : 이러한 층 (또는 층들) 은 층 4 내지 8 과 부분적으로 일치할 수 있으나, 전형적으로는 매트릭스 물질, 예컨대 4,4'-비스(카르바졸-9-일)비페닐 (CBP) 로 이루어지며, 상기 CBP 는 인광 염료, 예를 들어 트리스(2-페닐피리딜)이리듐 (Ir(PPy)₃) 또는 트리스(2-벤조테닐피리딜)이리듐 (Ir(BTP)₃) 으로 도핑되어 있다 ; 그러나, 방출층은 또한 중합체, 중합체 혼합물, 중합체와 저분자량 화합물의 혼합물 또는 상이한 저분자량 화합물의 혼합물로 이루어질 수 있음.
- [0017] 6. 정공 차단층 (Hole Blocking Layer = HBL) : 이러한 층은 층 7 및 8 과 부분적으로 일치할 수 있음. 상기 층은 전형적으로는 BCP (2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린 = 바소쿠프로인) 또는 비스(2-메틸-8-퀴놀리놀라토)(4-페닐페놀라토)알루미늄(III) (BALq) 로 이루어짐.
- [0018] 7. 전자 수송층 (Electron Transport Layer = ETL) : 보통 알루미늄 트리스-8-히드록시퀴놀리네이트 (AlQ₃) 를 기재로 함.
- [0019] 8. 전자 주입층 (Electron Injection Layer = EIL) : 높은 유전 상수를 가진 물질, 예를 들어 LiF, Li₂O, BaF₂, MgO, NaF 로 이루어진 얇은 층.
- [0020] 9. 캐소드 : 여기에서, 일반적으로 낮은 작동 기능을 가진 금속, 금속 조합물 또는 금속 합금, 예를 들어 Ca, Ba, Cs, Mg, Al, In 또는 Mg/Ag 가 사용됨.
- [0021] 그러나, 삼중 방출을 나타내는 OLED 에서 중대한 진보를 필요로 하는 상당한 문제가 여전히 남아 있다. 이는 또한 특별하게는 삼중 방출제 그 자체이기도 하다.
- [0022] 문헌에서, 금속 착체를 기재로 한 방출제가 최근 기술되고 있으며 (예를 들어 US 2003/0068526, WO 2003/000661, EP 1211257), 이는 화학식 A 및 화학식 B 의 부분-구조로서 이리듐-배위결합된 1-페닐이소퀴놀린

리간드를 함유한다. 나타낸 부분-구조는 페닐과 이소퀴놀린 고리 사이에 가교 (bridge) 가 없음 (화학식 A) 및 있음 (화학식 B) 에 따라 상이하다. 가교는 임의로 헤테로 원자에 의해 대체될 수 있는 2-20 개의 알킬 가교 탄소 원자를 함유한다.



화학식 A



화학식 B

) = 2 - 20 개의 알킬 탄소 원자를 함유하는 가교

[0023]

[0024]

실제로, 상기 유형의 화합물은, 상기 화합물의 산업적 사용이 일어날 것 같지 않게 보이게 하는 일부 취약점을 갖고 있다 :

[0025]

1. 그것들은 종종, 재결정화 또는 크로마토그래피에 의한 효율적인 정제를 크게 방해하거나 또는 방지하는, 유기 용매에서의 낮은 용해성만을 갖고 있다. 이는 특히, 디스플레이 제조에서 필요로 하는 것과 같이, 비교적 대량의 정제에 적용된다.

[0026]

2. 특히 용액에서, 그것들은 매우 산화-민감성이다. 일부 경우, 이 화합물들은 불활성 기체 하에 정제, 저장, 수송 및 가공되어야 한다.

[0027]

3. 추가의 결정적인 결점은 상기-기술된 화합물의 낮은 열적 안정성이다. 예를 들어, 일반적으로 $Ir(\pi iq)_3$ 로서 관련 문헌에 공지된 동종리간드 착체 *fac*-트리스(1-페닐이소퀴놀린- C^2 ,N)이리듐(III)는 분해 없이 승화될 수 없다. 전형적인 높은-진공 조건 ($p < 10^{-7}$ mbar) 하에서조차, 상기 화합물의 상당한 분해가, *fac*-트리스(1-페닐이소퀴놀린- C^2 ,N)이리듐(III) 약 30 중량% 를 이루는 이리듐-함유 재 (ash) 뿐만 아니라, 검출되는 기타 저분자량 화합물 외에도 1-페닐이소퀴놀린의 방출과 함께 관찰된다. 상기 열적 분해는 수명이 특히 악영향을 받는, 낮은 재현성을 가진 디바이스 특성을 초래한다.

[0028]

현재 놀랍게도, 단일-원자 가교를 통한 페닐 고리의 이소퀴놀린 고리에 결합을 갖는 화합물이 OLED 에서 삼중 방출체로서 탁월한 특성을 가짐을 발견하였다.

발명의 상세한 설명

[0029]

1. 본 발명의 화합물은 유기 용매에서의 우수한 용해성을 특징으로 하며, 이는 통상적인 가공, 예컨대 재결정화 또는 크로마토그래피에 의한 그의 정제를 상당히 용이하게 한다. 이는 또한 코팅 또는 인쇄 기술에 의해 용액으로부터 화합물을 가공가능하게 만든다. 이러한 특성은 또한, 사용되는 유닛 및 새도우 마스크의 세척이 상당히 용이하게 되기 때문에, 증발에 의한 통상적인 가공에서 유리하다.

[0030]

2. 본 발명의 화합물은 이러한 화합물의 정제 및 일반적으로 취급에 있어서 긍정적인 효과를 갖는, 향상된 산화 안정성을 특징으로 한다. 또한, 이는 상응하는 본 발명의 디바이스에서 사용하는 경우 작동 수명의 뚜렷한 증가를 초래할 수 있다.

[0031]

3. 본 발명의 화합물은 또한 높은 열적 안정성을 특징으로 하기 때문에, 일반적으로 분해 없이 높은 진공 하에 증발될 수 있다. 이러한 특성은 OLED 의 재현성있는 제조에 기본적인 필수 조건이며, 작동 수명에 있어 특히 긍정적인 효과를 가진다. 더욱이, 따라서 이러한 희토류 금속의 화합물의 공급원-보호성 이용이 가능하다.

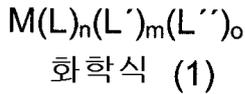
[0032]

4. 본 발명의 화합물은 믿을 만한 고순도로 매우 재현성있게 제조될 수 있고, 배치 변화가 없다. 따라서, 본 발명의 전계발광 디바이스를 제조하기 위한 산업적 방법은 실질적으로 더욱 효과적이다.

[0033]

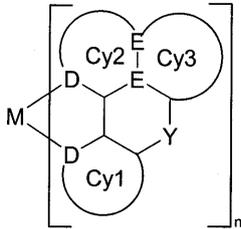
본 발명은 하기 화학식 (2) 의 부분-구조 $M(L)_n$ 을 함유하는 하기 화학식 (1) 의 화합물을 제공한다 :

화학식 1



[0034]

화학식 2



화학식 (2)

[0035]

[0036]

(식 중, 사용된 기호 및 지시는 하기와 같다 :

[0037]

M 은 각 경우에 전이 금속 이온이고 ;

[0038]

Y 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, BR^1 , CR_2 , $C=O$, $C=NR^1$, $C=CR_2$, SiR^1_2 , NR^1 , PR^1 , AsR^1 , SbR^1 , BiR^1 , $P(O)R^1$, $P(S)R^1$, $P(Se)R^1$, $As(O)R^1$, $As(S)R^1$, $As(Se)R^1$, $Sb(O)R^1$, $Sb(S)R^1$, $Sb(Se)R^1$, $Bi(O)R^1$, $Bi(S)R^1$, $Bi(Se)R^1$, O, S, Se, Te, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂ 또는 단일 결합이고 ;

[0039]

D 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 금속에 배위결합하는 비결합 전자쌍을 갖는 헤테로 원자 또는 탄소 원자이며, 단 리간드 당 하나의 D 는 탄소 원자이고, 나머지 다른 하나는 비결합 전자쌍을 가진 헤테로 원자이고 ;

[0040]

E 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, C 또는 N 이고, 단 하나 이상의 기호 E 는 C 이고 ;

[0041]

Cy1 은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 원자 D 를 통해 금속 M 에 결합되고 또한 부분-사이클 Cy2 에 단일 결합 및 Y 기에 단일 결합을 가진 포화, 불포화 또는 방향족 호모- 또는 헤테로사이클이고 ;

[0042]

Cy2 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 원자 D 를 통해 금속 M 에 결합되고 또한 사이클 Cy1 에 단일 결합 및 부분-사이클 Cy3 와의 공통 엣지 (edge) 를 가진 포화, 불포화 또는 방향족 부분-호모- 또는 헤테로사이클이고 ;

[0043]

Cy3 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, Y 기에 단일 결합 및 부분-사이클 Cy2 와의 공통 엣지를 가진 포화, 불포화 또는 방향족 부분-호모- 또는 헤테로사이클이고 ;

[0044]

R¹ 은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, H 또는 탄소수 1 내지 20 의 지방족 또는 방향족 탄화수소 라디칼이고 ;

[0045]

n 은 1, 2 또는 3 이고 ;

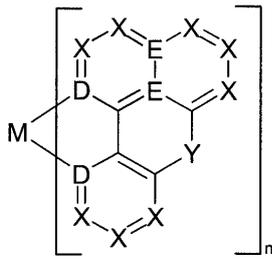
[0046]

화학식 (1) 에서 리간드 L' 및 L'' 는 단일음이온성 (monoanionic), 두자리 킬레이트 리간드이고, m 및 o 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며 0, 1 또는 2 임).

[0047]

하기 화학식 (2a) 의 부분-구조 M(L)_n 을 함유하는 화학식 (1) 의 화합물이 바람직하다 :

화학식 2a



화학식 (2a)

[0048]

[0049] (식 중, Y, R¹, L', L'' 및 n 은 각각 상기 기술된 바와 같이 정의되고, 추가의 기호는 하기와 같다 :

[0050] M 은 Mo, W, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt 또는 Au 이고 ;

[0051] D 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, 탄소 원자, 질소 원자 또는 인 원자이며, 단 하나의 D 가 탄소 원자 이고 나머지 다른 하나의 D 는 질소 원자 또는 인 원자이고 ;

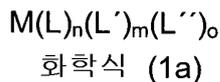
[0052] X 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, CR, N 또는 P 이거나 ; 또는 하나 이상의 X-X 단위 (즉 2 개의 인접 X) 는 NR, S 또는 O 이거나 ; 또는 융합된 부분-사이클 Cy2 및 Cy3 내의 하나의 X-X 단위 (즉 2 개의 인접 X) 는 기호 E 의 하나가 N 이면 CR, N 또는 P 이고 ;

[0053] E 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, C 또는 N 이며, 단 하나 이상의 기호 E 는 C 이고, 또한 단 정확하 게는 융합된 부분-사이클 Cy2 및 Cy3 내의 하나의 X-X 단위 (즉 2 개의 인접 X) 는 하나의 기호 E 가 N 이면 CR, N 또는 P 이고 ;

[0054] R 은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, H, F, Cl, Br, I, OH, NO₂, CN, 탄소수 1 내지 20 의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕시기이며, 여기서 하나 이상의 비인접 CH₂ 기는 -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, -O-, -S-, -NR¹-, -(C=O)-, -(C=NR¹)-, -P=O(R¹)- 또는 -CONR¹- 에 의해 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 F, 또는 탄소수 1 내지 14 의 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시기에 의해 대체될 수 있고 하나 이상의 비방향족 R 라디칼에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 동일한 고리 및 상이한 고리 둘 다에 서 다수의 치환체 R 은 추가의 모노- 또는 폴리환형, 지방족 또는 방향족 고리 시스템을 형성할 수 있음).

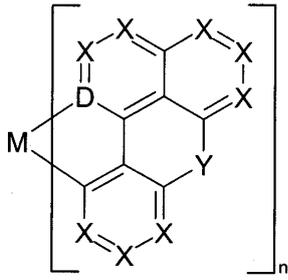
[0055] 본 발명의 바람직한 구현에는, 각 경우에 동일하게 또는 상이하게는 하기 화학식 (2b) 의 하나 이상의 부분-구조 M(L)_n 을 함유하고, 각 경우에 동일하게 또는 상이하게는 하기 화학식 (3) 의 부분-구조 M(L')_m 을 임의로 함 유하는 하기 화학식 (1a) 의 화합물이다 :

화학식 1a



[0056]

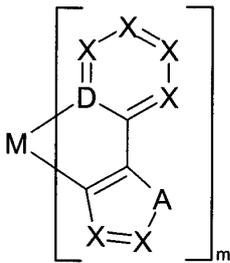
화학식 2b



화학식 (2b)

[0057]

화학식 3



화학식 (3)

[0058]

[0059] (식 중, M, X, Y, R, R¹, Lⁿ, n, m 및 o 는 각각 상기 기술된 바와 같이 정의되고, 추가의 기호 및 지시는 각각 하기와 같이 정의된다 :

[0060] D 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하하며, N 또는 P 이고 ;

[0061] A 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하하며, -CR=CR-, -N=CR-, -P=CR-, -N=N-, -P=N-, NR, PR, O, S, Se 임).

[0062] 본 발명의 단일음이온성, 두자리 리간드 Lⁿ 는, 1,3-디케톤, 예를 들어 아세틸아세톤, 벤조일아세톤, 1,5-디페닐아세틸아세톤, 비스(1,1,1-트리플루오로아세틸)메탄 유래의 1,3-디케토네이트, 3-케토 에스테르, 예를 들어 에틸 아세토아세테이트 유래의 3-케토네이트, 아미노카르복실산, 예를 들어 피리딘-2-카르복실산, 퀴놀린-2-카르복실산, 글리신, N,N-디메틸글리신, 알라닌, N,N-디메틸알라닌 유래의 카르복실레이트, 살리실이민, 예를 들어 메틸살리실이민, 에틸살리실이민, 페닐살리실이민 유래의 살리실이미네이트, 질소-함유 헤테로사이클의 보레이트, 예를 들어 테트라키스(1-이미다졸릴) 보레이트 및 테트라키스(1-피라졸릴) 보레이트이다.

[0063] 본 발명의 화합물은 바람직하게는 기호 M = Rh, Ir, Pd 또는 Pt 인 ; 더욱 바람직하게는, M = Ir 또는 Pt 인 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 것이다.

[0064] 마찬가지로 기호 n = 2 또는 3 인 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 본 발명의 화합물이 바람직하다. 기호 m = o = 0 인 화합물이 특히 바람직하다. 특히 팔라듐 및 백금 착체에 대해 n = 2 이고 m = o = 0 이며, 로듐 및 이리듐 착체에 대해 n = 3 이고 m = o = 0 인 것이 올바르다.

[0065] 기호 D = N 인 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 본 발명의 화합물이 바람직하다.

[0066] 기호 X = CR 인 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 본 발명의 화합물이 바람직하다.

[0067] 기호 Y = CR₂, C=O, C=CR₂, NR¹, PR¹, P(O)R¹, O, S, SO, SO₂ 또는 단일 결합인 화학식 (1) 또는 (1a) 의 본 발명의 화합물이 바람직하다. 기호 Y 는 더욱 바람직하게는 CR₂ 이다.

[0068] 마찬가지로 기호 R 이 하기와 같은 화학식 (1) 또는 화학식 (1a) 의 본 발명의 화합물이 바람직하다 :

[0069] R 은 각 경우에 동일하거나 또는 상이하하며, H, F, 탄소수 1 내지 4 의 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 또는 알콕

시기이며, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 F, 또는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 가지고 하나 이상의 비방향족 R 라디칼에 의해 치환될 수 있는 아릴 또는 헤테로아릴기에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 동일한 고리 및 상이한 고리 둘 다에서의 다수의 치환체 R 은 함께 지방족 또는 방향족, 모노- 또는 폴리환형 고리 시스템을 형성할 수 있음.

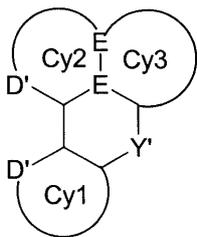
[0070] 이미 상기에서의 언급에서 분명해졌음에도 불구하고, $Y = CR_2$ 인 경우, 2 개의 치환체 R 이 추가의 지방족 또는 방향족, 모노- 또는 폴리환형 고리 시스템을 형성할 수 있다는 것을 여기에서 한 번 더 명백히 지적한다. 이 경우, 가교 탄소 원자는 2 개의 고리 시스템을 서로 직교로 결합시키는 스피로 탄소 원자가 된다.

[0071] 상기의 언급에 따라, 마찬가지로 Y 가 스피로 탄소 원자인 것을 특징으로 하는, 각 경우에 동일하거나 또는 상이하게, 화학식 (2) 의 하나 이상의 부분-구조 $M(L)_n$ 를 함유하는 화학식 (1) 의 화합물이 바람직하다.

[0072] 상기-기술된 본 발명의 화학식 (1) 의 화합물에 대한 구조로부터, 화학식 (2) 의 부분-구조 $M(L)_n$ 은, 가교기 Y 가 사이클 1 의 2 개의 융합된 부분-사이클 Cy2/Cy3 에의 (또는 아릴의 이소퀴놀린 고리에의) 단단한 결합으로 인해 평면성을 필연적으로 발생시키는 평면 구조를 갖는다는 것이 명백하다. 본 발명의 화합물의 이러한 특성은 지금까지 문헌에서 기술된 화학식 A 및 B 의 시스템의 비평면성과 반대이다. 여기서, 화학식 A 의 화합물에서처럼 페닐 고리 상의 위치 6 및 이소퀴놀린 고리 상의 위치 8 상에서의 수소 원자 또는 화학식 B 의 화합물에서처럼 2 - 20 개의 알킬 가교 탄소 원자를 함유하는 가교는 결합된 아릴 부분-고리 시스템의 평면화를 방지한다. 본 발명의 화합물로부터의 상기 언급된 물질류의 이러한 기본적인 구조적 차이는 발광의 양자 효율에 대한 폭넓은 결과를 갖는다. 융합되고 축합된 헤테로방향족 시스템의 광학 광도법에서 일반적으로 관찰된 경향에 따르면 (N. Turro, University Science Books, 55D Gate Five Road, Sausalito, CA 94965, ISBN 0-935702-71-7), 본원에서의 보다 강성이고, 평면인 시스템은 또한 화학식 A 및 B 의 더욱 유연하고, 비평면인 시스템에 비해 더 큰 발광 양자 수율을 갖는다. 더 큰 발광 양자 수율은 기대한 바와 같이, OLED 에서 본 발명의 화학식 (1) 의 화합물의 확실히 향상된 효율을 초래한다.

[0073] 본 발명은 또한 하기 화학식 (4) 의 화합물을 제공한다 :

화학식 4



화학식 (4)

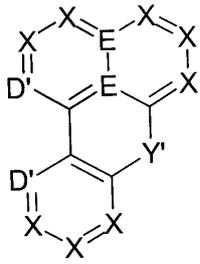
[0074] (식 중, 기호 E, Cy1, Cy2 및 Cy3 는 각각 상기에 정의된 바와 같고, 추가의 기호는 하기와 같다 :

[0076] Y' 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, BR^1 , CR_2 , $C=NR^1$, $C=CR_2$, SiR^1_2 , PR^1 , AsR^1 , SbR^1 , BiR^1 , $P(O)R^1$, $P(S)R^1$, $P(Se)R^1$, $As(O)R^1$, $As(S)R^1$, $As(Se)R^1$, $Sb(O)R^1$, $Sb(S)R^1$, $Sb(Se)R^1$, $Bi(O)R^1$, $Bi(S)R^1$, $Bi(Se)R^1$, Se, SO, SeO, TeO, SO₂, SeO₂, TeO₂ 이고 ;

[0077] D' 는 각 경우에 동일하거나 또는 상이하며, C-H, N 또는 P 이고, 단, 하나의 기호 D' 는 C-H 이고 나머지 다른 하나의 기호 D' 는 N 또는 P 임).

[0078] 하기 화학식 (4a) 의 화합물이 바람직하다 :

화학식 4a



화학식 (4a)

[0079]

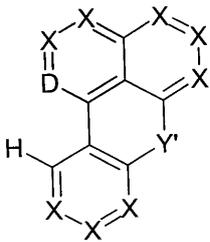
[0080]

[0081]

(식 중, 기호는 각각 화학식 (2a) 및 화학식 (4) 에 대해 상기에서 기술된 바와 같음).

본 발명의 바람직한 구현에는 하기 화학식 (4b) 의 화합물의 것이다 :

화학식 4b



화학식 (4b)

[0082]

[0083]

[0084]

[0085]

[0086]

[0087]

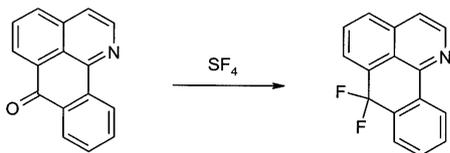
(식 중, D 는 N 또는 P 이고, 추가의 기호는 각각 화학식 (2b) 및 (4a) 에 대해 상기에서 정의된 바와 같음).

화학식 (4) 또는 (4a) 또는 (4b) 의 화합물의 바람직한 구현에는 화학식 (2) 또는 (2a) 또는 (2b) 의 부분-구조에 대해 상기에서 이루어진 의견과 유사하다.

이러한 화합물은 화학식 (1) 의 상기 언급된 화합물에 리간드 L 을 부여하고, 따라서 이러한 화합물의 합성을 위한 유용한 중간체이다.

화학식 (4) 또는 (4a) 또는 (4b) 의 본 발명의 화합물은 예로써 하기에 기술될 통상적인 유기 화학 과정에 의해 제조될 수 있다 :

1) 7,7-디플루오로디벤조[de,h]퀴놀린 (또한 실시예 1 참조)

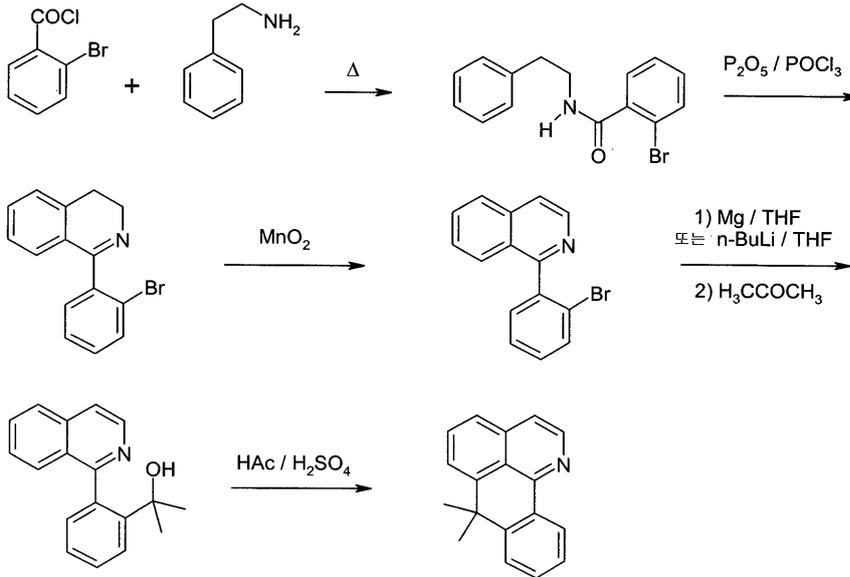


[0088]

[0089]

적절한 경우 루이스 산의 존재 하에서의, 황 테트라플루오리드에 의한 아조벤잔트론 및 유사한 7H-디벤조[de, h]퀴놀린-7-온의 직접 플루오르화는 7,7-디플루오로 유사체를 유연하게 그리고 우수한 수율로 제공한다.

[0090] 2) 7,7-디메틸디벤조[de,h]이소퀴놀린 (또한 실시예 2 참조)



[0091]

[0092]

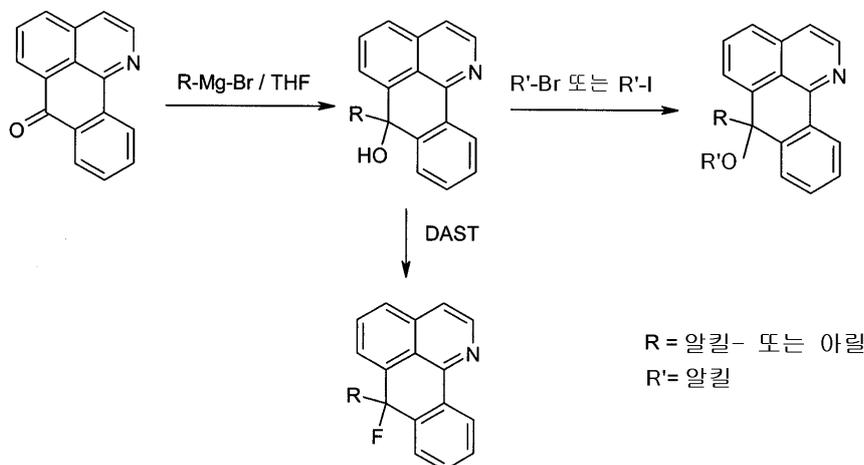
상기 나타난 경로에 의해, 대칭성인 7,7-이치환된 7H-디벤조[de,h]퀴놀린을 우수한 수율로 수득가능하다. 유사하게, 단계 4 에서의 아세톤을 기타 케톤으로 대체하면 추가의 유도체를 용이하게 제공할 수 있다. 예를 들어, 케톤 펜탄-3-온을 사용하면 실시예 구조 3 에서 나타난 바와 같은 리간드 시스템을 제공하며, 벤조페논을 사용하면 실시예 구조 7 에서 나타난 리간드 시스템을 제공한다. 환형 케톤, 예를 들어 시클로펜타논 또는 플루오레논을 사용하면 실시예 구조 6 및 8 에서 나타난 리간드 시스템, 즉 스피로 탄소 원자가 있는 리간드 시스템을 제공한다. 대안적으로, 케톤 대신에, 후속하는 단계에서 유기리튬 시약 또는 그리나드 (Grignard) 화합물과 반응하는 메틸 클로로포르메이트를 사용하는 것 또한 가능하다. 2-브로모-벤조일 클로라이드 대신에, 기타 작용화된 2-브로모벤조일 클로라이드를 사용하는 경우, 페닐 고리 상에서 작용화된 7,7-디알킬-7H-디벤조[de,h]이소퀴놀린을 수득하는 것이 가능하다. 예를 들어, 2-브로모니코티닐 클로라이드, 2-브로모이소니코티닐 클로라이드, 2-브로모-4-플루오로벤조일 클로라이드, 2-브로모-3,4-디메틸벤조일 클로라이드, 2-브로모-3-메틸-4-플루오로벤조일 클로라이드, 2-브로모-3-시아노-4-플루오로벤조일 클로라이드를 사용하면, 실시예 구조 13, 14, 16, 17, 18 및 19 에 나타난 바와 같은 리간드 시스템을 제공한다.

[0093]

3) 7-알킬-/7-아릴-7-알콕시디벤조[de,h]퀴놀린

[0094]

7-알킬-/7-아릴-7-플루오로디벤조[de,h]퀴놀린

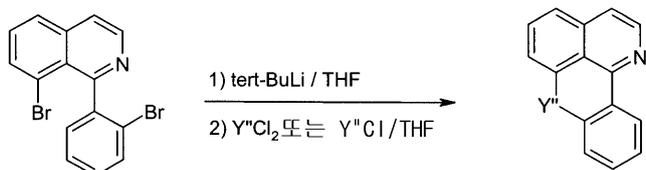


[0095]

삭제

[0096] 상기에 나타낸 바와 같이, 알킬 또는 아릴 및 알콕시 또는 불소로 위치 7 에서 비대칭적으로 치환된 화학식 (4a) 또는 (4b) 의 화합물은 그리나드 또는 유기리튬 시약 또는 기타 유기금속 시약의 도움으로 아조벤잔트론의 카르보닐 작용기의 연속적인 C-알킬화 또는 C-아릴화, 및 후속하는 히드록실기의 알킬화 또는 플루오르화 (예를 들어 DAST = 디에틸아미노황 트리플루오리드에 의함) 에 의해 수득될 수 있다. 이러한 반응 순서는 실시예 구조 9, 10 및 12 에서 나타낸 것을 포함하는 리간드 시스템을 제공한다.

[0097] 4) 7,7-Y' 디벤조[de,h]퀴놀린



Y'' = BR¹, SiR₂¹, PR¹, AsR¹, SbR¹, BiR¹

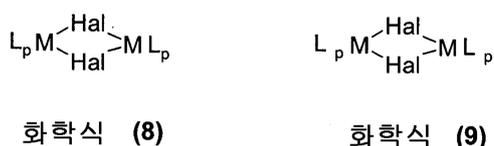
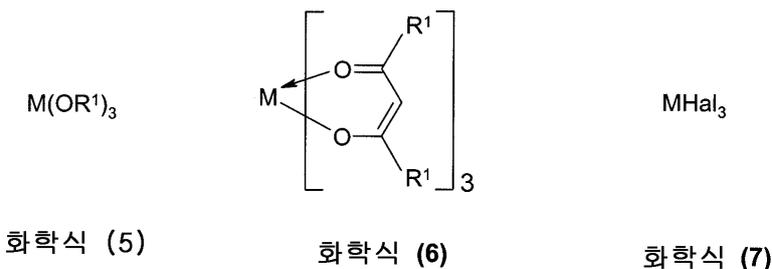
[0098]

[0099] 2-(3-브로모페닐)에틸아민이 상기-기술된 합성 순서 2) 에서 2-페닐에틸아민 대신에 사용되는 경우, 1-(2-브로모페닐)-8-브로모미소퀴놀린이 완전히 유사하게 수득되고, 이중 리튬치환반응 (lithiation) 및 친전자체 Y''Cl₂ 및 Y''Cl 과의 후속 반응 후에 실시예 구조 25, 26, 30 및 32 에서 나타낸 바와 같은 리간드 시스템을 제공한다.

[0100] 적절한 경우, 이들은 실시예 구조 30 및 32 의 경우에 나타낸 바와 같이, 공기 또는 과산화수소에 의한 산화에 의해 추가로 작용화되어, 실시예 구조 31 및 33 에서 나타낸 바와 같은 리간드 시스템을 산출할 수 있다.

[0101] 본 발명의 금속 착체는 대체로 다양한 과정에 의해 제조될 수 있다 : 그러나, 하기에 기술된 과정은 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.

[0102] 따라서, 본 발명은 또한 화학식 (4), (4a) 또는 (4b) 의 화합물을 화학식 (5) 의 금속 알콕시드, 화학식 (6) 의 금속 케토케토네이트 또는 화학식 (7), (8) 또는 (9) 의 모노- 또는 폴리환형 금속 할라이드와 반응시킴으로써 금속 착체를 제조하는 방법을 제공한다.



[0103]

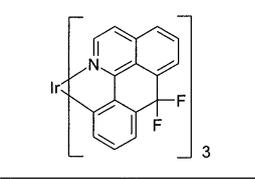
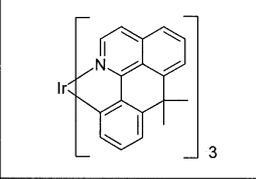
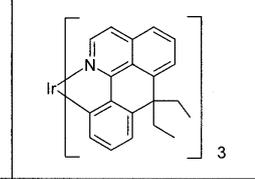
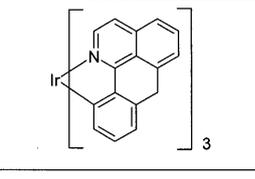
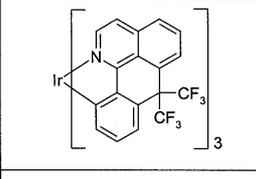
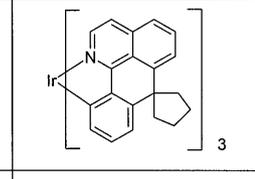
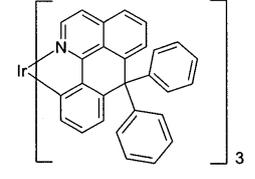
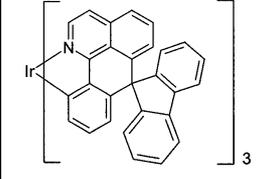
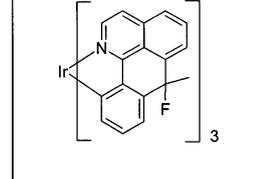
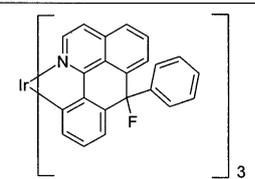
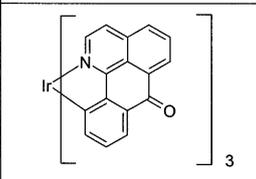
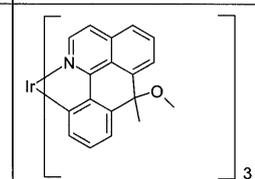
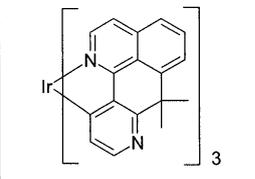
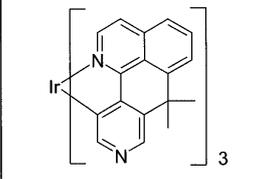
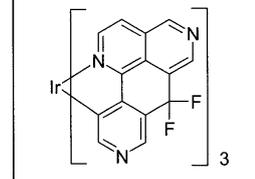
[0104] (식 중, 기호 M 및 R¹ 은 각각 상기에 정의된 바와 같으며, p = 1 또는 2 이고 Hal = F, Cl, Br 또는 I 임).

[0105] 적절한 경우, 바람직하게는 알콕시드 및/또는 할라이드 및/또는 히드록실 라디칼 및 케토케토네이트 라디칼 둘 다를 갖고 있는 이리듐 화합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 이들 화합물은 또한 전하를 띌 수 있다. 반응물로서 특히 적합한 상용하는 이리듐 화합물은 DE 10314102.2 에 개시되어 있다.

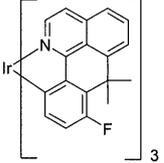
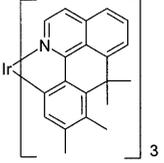
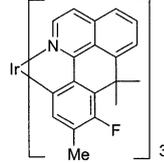
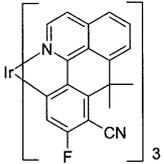
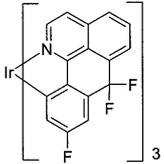
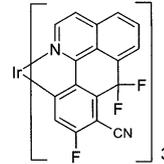
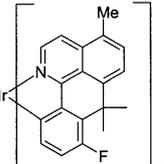
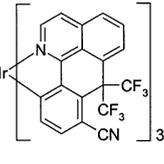
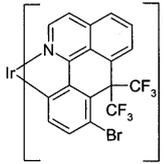
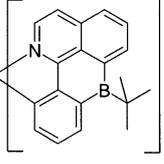
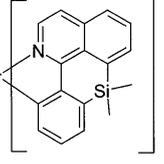
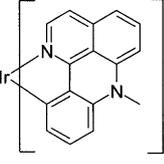
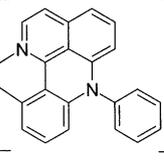
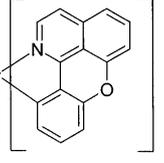
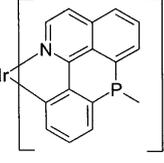
[0106] 착체의 합성은 바람직하게는 WO 02/060910 및 DE 10314102.2 에 기술된 것과 같은 방식으로 수행된다. 본 발명의 금속 착체가 선행 기술의 금속 착체와는 달리 동일한 반응 조건 하에서 확실히 더욱 빠르게 형성된다는 것은 주목할 만하다. 따라서, 상기 언급된 선행 기술 과정을 벗어나는 반응 시간은 바람직하게는 1 내지 60 시간의 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 50 시간의 범위 내이다.

[0107] 이러한 과정은 본 발명의 화학식 (1) 의 화합물을 고순도, 바람직하게는 99% 초과 (¹H NMR 및/또는 HPLC 에 의해 확인된) 로 제공할 수 있다.

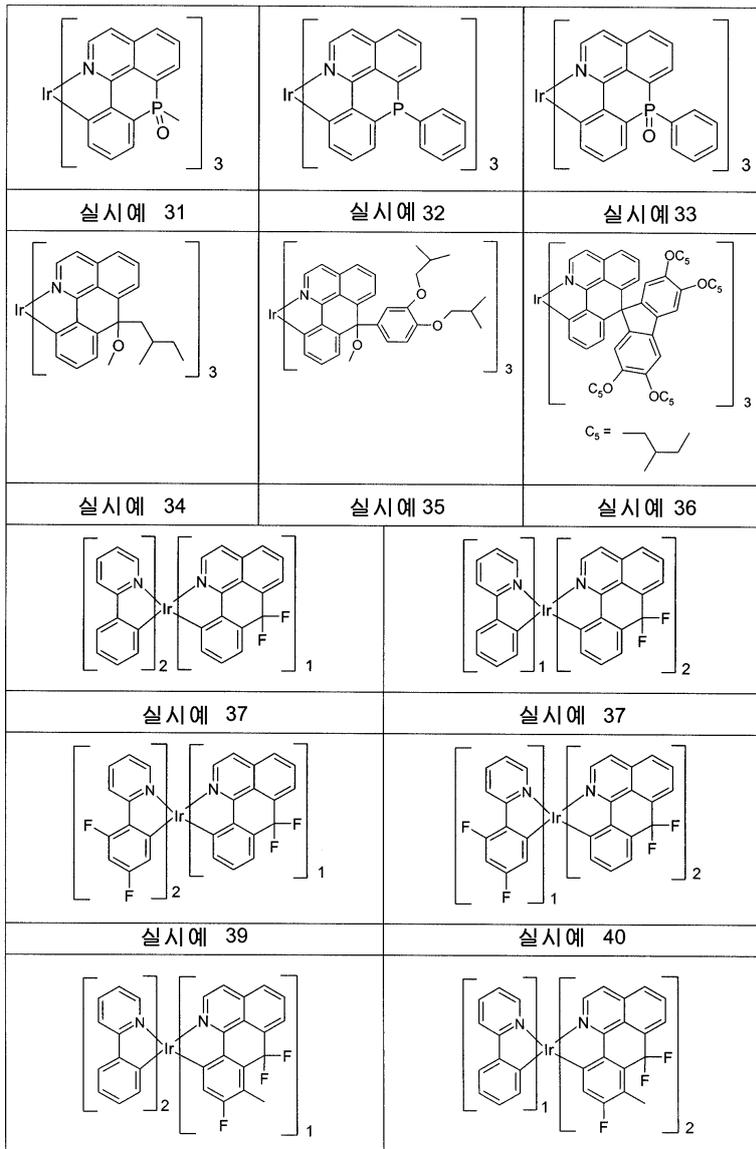
[0108] 본원에서 설명된 합성 방법으로, 화학식 (1) 의 화합물에 대해 하기에 나타난 실시예 구조 1 내지 95 를 포함하는 화합물을 제조하는 것이 가능하다.

		
실시예 1	실시예 2	실시예 3
		
실시예 4	실시예 5	실시예 6
		
실시예 7	실시예 8	실시예 9
		
실시예 10	실시예 11	실시예 12
		
실시예 13	실시예 14	실시예 15

[0109]

		
실시예 16	실시예 17	실시예 18
		
실시예 19	실시예 20	실시예 21
		
실시예 22	실시예 23	실시예 24
		
실시예 25	실시예 26	실시예 27
		
실시예 28	실시예 29	실시예 30

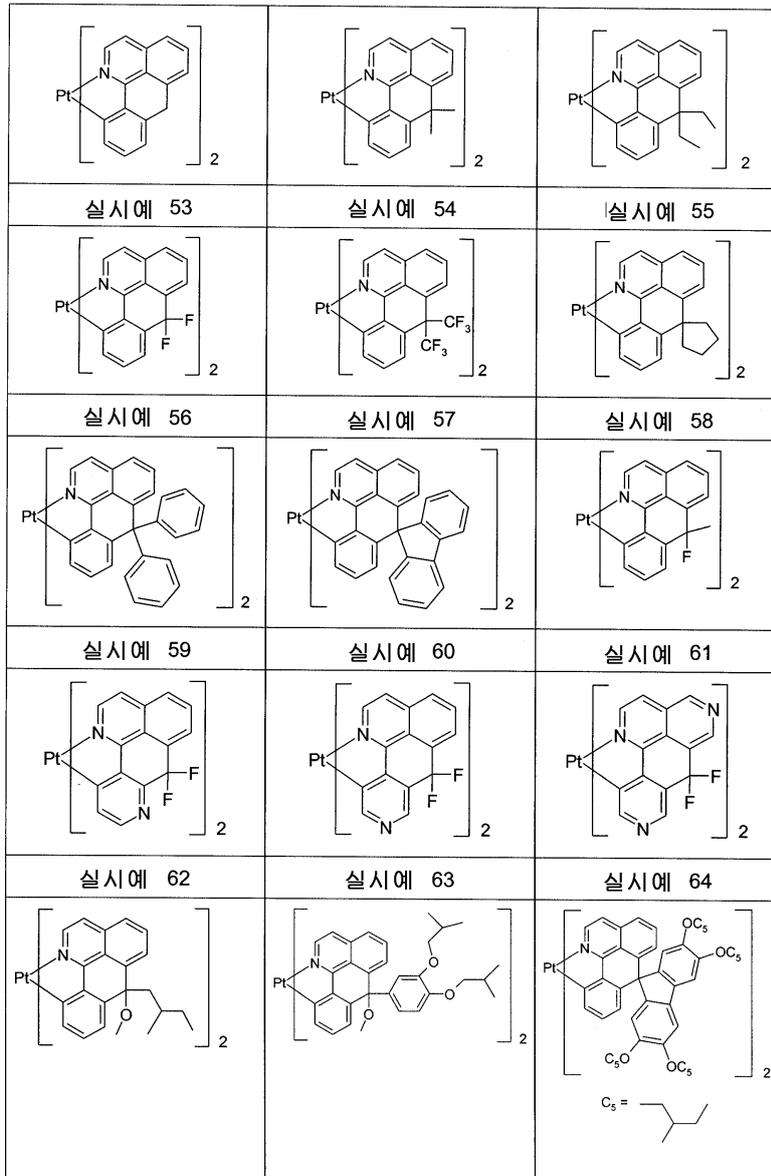
[0110]



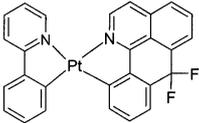
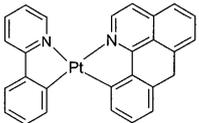
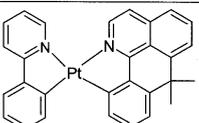
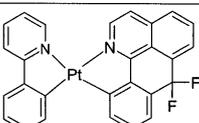
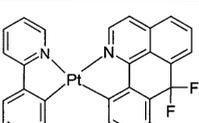
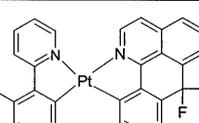
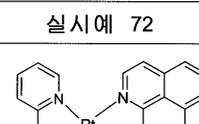
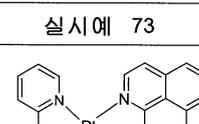
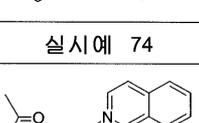
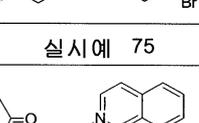
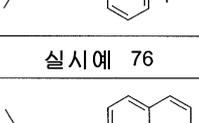
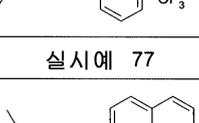
[0111]

실시예 41	실시예 42
실시예 43	실시예 44
실시예 45	실시예 46
실시예 47	실시예 48
실시예 49	실시예 50
실시예 51	실시예 52

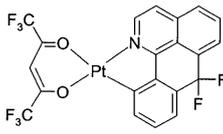
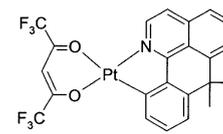
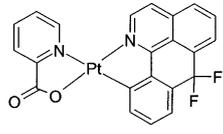
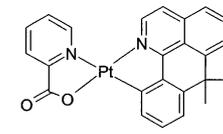
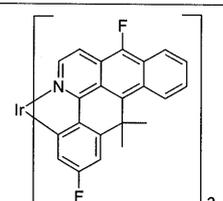
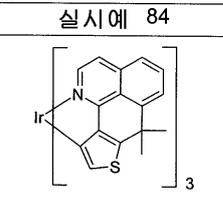
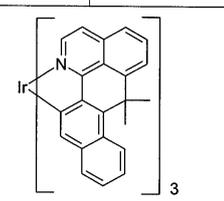
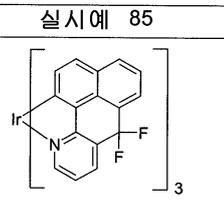
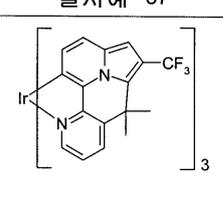
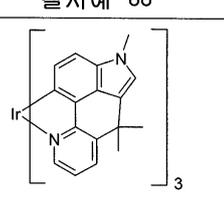
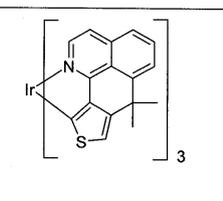
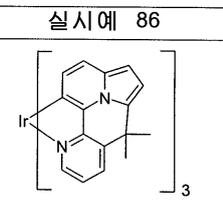
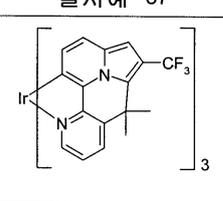
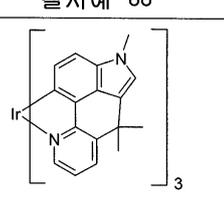
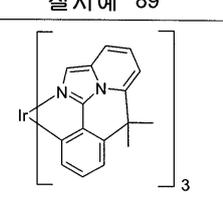
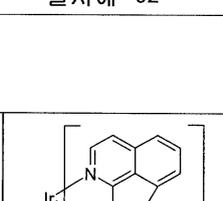
[0112]



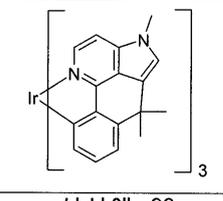
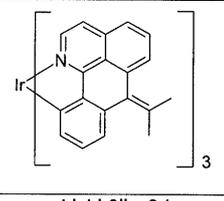
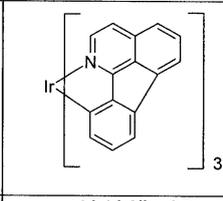
[0113]

실시예 65	실시예 66	실시예 67
		
실시예 68		실시예 69
		
실시예 70		실시예 71
		
실시예 72		실시예 73
		
실시예 74		실시예 75
		
실시예 76		실시예 77
		

[0114]

실시예 78		실시예 79	
			
실시예 80		실시예 81	
			
실시예 82		실시예 83	
			
실시예 84	실시예 85	실시예 86	실시예 87
			
실시예 87	실시예 88	실시예 89	실시예 90
			
실시예 90	실시예 91	실시예 92	실시예 93

[0115]

		
실시예 94	실시예 95	실시예 96

[0116]

[0117]

상기-기술된 본 발명의 화합물, 예를 들어 실시예 24, 43, 44, 74 및 75 에 따른 화합물은 또한 상응하는 공액, 부분-공액 또는 비공액 중합체 또는 덴드리머 (dendrimer) 의 형성을 위한 공단량체 및 단위로서 사용되는 것을 발견할 수 있다. 주쇄 또는 측쇄 내로의 적절한 중합은 바람직하게는 브롬 작용기를 통해 수행된다. 예를 들어, 이들은 특히, 가용성 폴리플루오렌 (예를 들어 EP 842208 또는 WO 00/22026 에 따름), 폴리스피로비플루오렌 (예를 들어 EP 707020 또는 EP 894107 에 따름), 폴리파라페닐렌 (예를 들어 WO 92/18552 에 따름), 폴리카르바졸 (예를 들어 DE 10304819.7 또는 DE 10328627.6 에 따름) 또는 그 밖의 폴리티오펜 (예를 들어 EP 1028136 에 따름), 또는 이들 중에서 다수의 상이한 단위를 함유하는 공중합체 내로 중합될 수 있다.

[0118]

따라서, 본 발명은 또한 화학식 (1) (여기서, 상기-정의된 R 은 중합체 또는 덴드리머에의 결합에 형성함) 의 하나 이상의 화합물을 함유하는 공액, 부분-공액 또는 비공액 중합체 또는 덴드리머를 제공한다.

- [0119] 상기-언급된 중합체, 공중합체 및 덴드리머는 유기 용매 중의 우수한 용해성이 현저하다.
- [0120] 더욱이, 본 발명의 화학식 (1) 의 화합물은 물론 또한 통상적인 반응 유형에 의해 추가로 작용화되어, 화학식 (1) 의 신장된 화합물로 전환될 수 있다. 본원에서 언급되는 예는 SUZUKI 에 따른 알릴보론산 또는 HARTWIG-BUCHWALD 에 따른 아민에 의한 작용화이다.
- [0121] 본 발명의 화합물, 중합체, 덴드리머 또는 화학식 (1) 의 신장된 화합물은 전자 부품, 예를 들어 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 태양 전지 (O-SC) 또는 그 밖의 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 에서 활성 성분으로서 사용된다.
- [0122] 따라서, 본 발명은 또한 본 발명의 화학식 (1) 의 화합물, 본 발명의 중합체 및 덴드리머 및 화학식 (1) 의 상응하는 신장된 화합물의 전자 부품에서 활성 성분으로서의 용도를 제공한다.
- [0123] 본 발명은 또한 하나 이상의 본 발명의 화학식 (1) 의 화합물, 본 발명의 중합체와 덴드리머 및 화학식 (1) 의 상응하는 신장된 화합물을 포함하는, 전자 부품, 특히 유기 발광 다이오드 (OLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계-효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 태양 전지 (O-SC) 또는 그 밖의 유기 레이저 다이오드 (O-laser) 를 제공한다.
- [0124] 본 발명은 제한하려는 의도가 전혀 아닌 하기의 실시예에 의해 상세히 설명된다. 당업자는 또한 진보성 없는 의견으로부터 본 발명의 화합물을 제조하거나 또는 본 발명에 따른 방법을 적용할 수 있다.

실시예

[0126] 달리 언급되지 않는다면, 하기의 합성을 건성 용매 중에서 보호 기체 분위기 하에 수행하였다. 반응물은 ALDRICH [2-브로모벤조일 클로라이드, 3-플루오로-4-메틸벤젠보론산, 이산화망간, 마그네슘] 및 Fluka [황 테트라플루오리드] 로부터 구매하였다. 1-아자-벤잔트론 (7H-디벤조[de,h]퀴놀린-7-온) 을 "Deutschen Reichs Patentschrift Nr.: 614196" [German Empire patent no. 614196] 에 따라 제조하였다.

[0127] **실시예 1 : fac-트리스[7,7-디플루오로-7H-디벤조[de,h]퀴놀린-C²,N]이리듐(III) (Ir1) 의 합성**

[0128] **A : 7,7-디플루오로디벤조[de,h]퀴놀린**



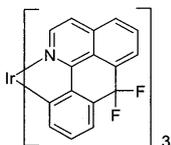
[0129]

[0130] 1-아자벤잔트론 23.1 g (100 mmol) 을 처음에 불활성화된 봄베 튜브에 채웠다. 이어서, 상기 튜브 내에서 황 테트라플루오리드 22.7 g (210 mmol) 을 축합시켰다. 이 반응 혼합물을 180°C 로 10 시간 동안 가열하였다. 봄베 튜브를 냉각시키고, 잉여의 황 테트라플루오리드를 배출시킨 후, 갈색 잔류물을 디옥산/에탄올 (4:1) 로부터 2 회 재결정화시켰다.

[0131] 약 99.0% 의 순도에서의 수율은 18.3 g (72.3 mmol) 이었으며, 이론상 72.3% 였다.

[0132] ¹H NMR (CDCl₃): [ppm] = 8.86 (m, 1H), 8.73 (m, 1H), 8.62 (m, 1H), 8.40 (m, 1H), 8.09 (m, 1H), 7.88 (m, 1H), 7.76 (m, 1H), 7.70 (m, 1H), 7.60 (m, 1H).

[0133] **B : fac-트리스[7,7-디플루오로디벤조[de,h]퀴놀린-C²,N]이리듐(III) (Ir1)**



[0134]

[0135] 에틸렌 글리콜 200 ml 에 현탁시킨 7,7-디플루오로-7H-디벤조[de,h]퀴놀린 15.20 g (60 mmol) 및 이리듐(III) 아세틸아세토네이트 4.90 g (10 mmol) 의 혼합물을 165°C 에서 140 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 에탄올 160 ml 및 1N HCl 40 ml 의 혼합물을 적가하였다. 20 분 동안 교반한 후, 짙은 적색의 미

세한 결정질 침전물을 석션으로 여과 제거하고, 에탄올/1N HCl (4:1) 의 혼합물 50 ml 로 4 회, 에탄올/물 (4:1) 의 혼합물 50 ml 로 4 회 및 에탄올로 4 회 세척하고, 이어서 감압 하에 건조시켰다. 고-진공 승화 ($p = 10^{-5}$ mbar, $T = 385^{\circ}\text{C}$) 후, 약 99.8% 의 순도에서의 수율은 7.80 g (8.2 mmol) 이었으며, 이론상 82.2% 였다.

[0136] MS (FAB, m/z): $M^+ = 949.7$.

[0137] 실시예 2 : *fac*-트리스[7,7-디메틸디벤조[de,h]퀴놀린- C^2,N]이리듐(III) (Ir2) 의 합성

[0138] A : N-페닐에틸-2-브로모벤자미드

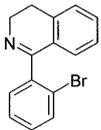


[0139]

[0140] 페닐에틸아민 62.7 ml (500 mmol), 트리에틸아민 70.4 ml (506 mmol) 및 디클로로메탄 150 ml 의 혼합물에, 온도가 30°C 를 초과하지 않도록 하는 속도로 잘 교반하면서 디클로로메탄 50 ml 중의 2-브로모벤조일 클로라이드 109.2 g 용액을 0°C 에서 적가 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 실온에서 추가의 1 시간 동안 교반하였다. 이와 같이 수득한 무색의 고체를 석션으로 여과제거하고, 디클로로메탄 200 ml 로 3 회 세척하고, 감압 하에 건조시켰다. 약 99.0% 의 순도에서의 수율은 138.2 g (453 mmol) 이었으며, 이론상 90.7% 였다.

[0141] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : [ppm] = 7.55 (m, 1H), 7.44 (m, 1H), 7.34-7.28 (m, 4H), 7.28-7.21 (m, 3H), 6.18 (br. t, NH, 1H), 3.73 (dt, NCH_2CH_2 , 2H), 2.95 (t, NCH_2CH_2 , 2H).

[0142] B : 1-(2-브로모페닐)-3,4-디히드로이소퀴놀린



[0143]

[0144] 자일렌 200 ml 중의 N-페닐에틸-2-브로모벤자미드 50.0 g (164 mmol) 및 오산화인 27.9 g 의 현탁액을 100°C 로 가열하고, 인 옥시클로라이드 45.6 g (492 mmol) 을 적가 혼합하였다. 이어서, 반응 혼합물을 환류 하에 2 시간 동안 가열하였다. 80°C 로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 얼음 4000 g 내로 교반하고, NaOH (고체) 로 pH = 12 로 조정하였다. 유기상을 제거하고, 수성상을 톨루엔 300 ml 로 3 회 추출하고, 조합된 유기상을 물 500 ml 로 세척하고, 이어서 마그네슘 술페이트로 건조시켰다. 건조제를 여과제거하고, 용매를 제거한 후, 생성물을 황색 오일로서 수득하였다. 약 99.0% 의 순도에서의 수율은 46.9 g (164 mmol) 이었으며, 이론상 99.9% 였다.

[0145] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : [ppm] = 7.61 (m, 1H), 7.41 (m, 2H), 7.38-7.34 (m, 1H), 7.30-7.24 (m, 2H), 7.19-7.16 (m, 1H), 6.89 (m, 1H), 4.10 (br. m, 1H), 3.73 (br. m, 1H), 2.88 (br. m, 2H).

[0146] C : 1-(2-브로모페닐)이소퀴놀린

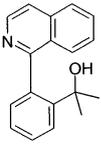


[0147]

[0148] 1-(2-브로모페닐)-3,4-디히드로이소퀴놀린 28.6 g (100 mmol), 이산화망간 86.9 g (1 mol) 및 1,2-디클로로벤젠 200 ml 의 혼합물을 180°C 에서 5 시간 동안 교반하였다. 냉각 후, 상기 혼합물을 톨루엔 500 ml 로 희석시키고, 실리카 겔을 통해 여과하였다. 용매를 제거한 후, 생성물을 황색 오일로서 수득하였다. 약 99.0% 의 순도에서의 수율은 26.0 g (91 mmol) 이었으며, 이론상 91.4% 였다.

[0149] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : [ppm] = 8.63 (m, 1H), 7.86 (m, 1H), 7.73-7.61 (m, 4H), 7.51-7.42 (m, 3H), 7.37-7.33 (m, 1H).

[0150] **D** : 1-(2-(2-히드록시-이소-프로필)페닐)이소퀴놀린

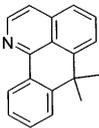


[0151]

[0152] THF 200 ml 중의 1-(2-브로모페닐)이소퀴놀린 22.7 g (80 mmol) 및 마그네슘 2.1 g (85 mmol) 으로부터 제조된 그리나드 화합물에 아세톤 8.8 ml (120 mmol) 및 THF 100 ml 의 혼합물을 0°C 에서 적가 혼합하였다. 실온으로 데운 후, 반응 혼합물을 환류 하에 3 시간 동안 가열하였다. 냉각 후, 에틸 아세테이트 800 ml 및 물 500 ml 을 첨가하고, 유기상을 제거하고, 수성상을 에틸 아세테이트 200 ml 로 2 회 더 추출하였다. 조합된 유기상을 포화 염화나트륨 용액으로 세척하고 마그네슘 술페이트로 건조시켰다. 용매를 제거한 후, 생성물을 황색 오일로서 수득하였다. 약 99.0% 의 순도에서의 수율은 19.2 g (73 mmol) 이었으며, 이론상 91.2% 였다.

[0153] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : [ppm] = 8.66 (m, 1H), 7.74 (m, 1H), 7.70-7.59 (m, 4H), 7.50-7.43 (m, 3H), 7.34-7.30 (m, 1H), 4.87 (br. s, 1H, OH), 2.15 (s, 6H, CH_3).

[0154] **E** : 7,7-디메틸디벤조[de,h]퀴놀린

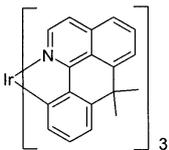


[0155]

[0156] 아세트산 250 ml 중의 1-(2-(2-히드록시-이소-프로필)페닐)이소퀴놀린 13.2 g (50 mmol) 용액을 농축 황산 50 ml 과 혼합하고, 환류 하에 16 시간 동안 가열하였다. 냉각 후, 반응 혼합물을 얼음 1000 g 에 붓고, 5N 수산화나트륨 용액으로 pH = 10 으로 조정하고, 디클로로메탄 300 ml 로 3 회 추출하였다. 조합된 유기상을 물로 세척하고, 마그네슘 술페이트로 건조시켰다. 용매의 제거 및 톨루엔/에탄올 (5:1) 로부터의 재결정화 후, 생성물을 황색 고체로서 수득하였다. 약 99.0% 순도에서의 수율은 8.4 g (34 mmol) 이었으며, 이론상 68.4% 였다.

[0157] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) : [ppm] = 8.41 (m, 1H), 7.94 (m, 1H), 7.77-7.69 (m, 3H), 7.61 (m, 1H), 7.45-7.40 (m, 3H), 7.27-7.21 (m, 1H), 2.65 (s, 6H, CH_3).

[0158] **F** : fac-트리스[7,7-디메틸디벤조[de,h]퀴놀린- C^2, N]이리듐(III) (Ir2)



[0159]

[0160] 에틸렌 글리콜 200 ml 에 현탁시킨 7,7-디메틸-7H-디벤조[de,h]퀴놀린 14.72 g (60 mmol) 및 이리듐(III) 아세틸아세토네이트 4.90 g (10 mmol) 의 혼합물을 165°C 에서 140 시간 동안 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 에탄올 160 ml 및 1N HCl 40 ml 의 혼합물을 적가하였다. 20 분 동안 교반한 후, 질은 적색의 미세한 결정질 침전물을 석션으로 여과 제거하고, 에탄올/1N HCl (4:1) 의 혼합물 50 ml 로 4 회, 에탄올/물 (4:1) 의 혼합물 50 ml 로 4 회 및 에탄올로 4 회 세척하고, 이어서 감압 하에 건조시켰다. 고-진공 승화 (p = 10^{-5} mbar, T = 385°C) 후, 약 99.8% 의 순도에서의 수율은 7.97 g (8.6 mmol) 이었으며, 이론상 86.1%

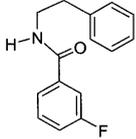
였다.

[0161] MS (FAB, m/z) : M^+ = 925.9.

[0162] ^1H NMR (CD_2Cl_2) : [ppm] = 7.72 (d, J = 7.96 Hz, 1H), 7.69 (t, J = 8.03 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 8.03 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 6.36 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 6.36 Hz, 1H), 7.03 (d, J = 6.36 Hz), 7.03 (d, J = 7.70 Hz, 1H), 6.88 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 6.72 (d, J = 7.37 Hz, 1H), 1.69 (s, 3H, CH_3), 1.71 (s, 3H, CH_3).

[0163] 실시예 3 : *fac*-트리스[7,7-디메틸디벤조-13-플루오로[de,h]퀴놀린- C^2 ,N]이리듐(III) (Ir3) 의 합성

[0164] A : N-페닐에틸-3-플루오로벤자미드

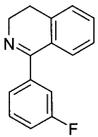


[0165]

[0166] 페닐에틸아민 174.9 ml (1.39 mol) 을 디클로로메탄 600 ml 에 용해시키고, 트리에틸아민 196.0 ml (1.41 mol, 1.01 eq.) 과 혼합하였다. 이어서, 3-플루오로벤조일 클로라이드 221.0 g (1.39 mmol) 을 온도가 40°C 초과로 올라가지 않을 정도로 0°C 에서 용액에 적가하였다. 혼합물을 RT 에서 18 시간 동안 교반하고, 침전된 고체를 디클로로메탄 1000 ml 에 용해시켰다. 혼합물을 묽은 NaOH, 1N HCl 및 포화 NaHCO_3 용액 200 ml 로 4 회 세척하였다. 유기상을 제거하고, MgSO_4 로 건조시키고, 감압 하에 농축시켰다. 고체를 석션으로 여과제거하고, 약간의 디클로로메탄으로 2 회 세척하였다. 백색 고체 289.52 g 을 > 99% 순도 (HPLC 에 의함) 로 수득하였으며, 이는 이론상 85.4% 에 해당하였다.

[0167] ^1H NMR (CDCl_3) : [ppm] = 7.42 (dd, J = 7.03 Hz, 1.67 Hz, 1H), 7.3-7.39 (m, 3H), 7.24 (m_c , 3H), 7.17 (dt, J = 9.03 Hz, 1.68 Hz, 1H), 6.1 (s_{br} , 1H, NH), 3.70 (t, J = 7.02 Hz, 2H, CH_2), 2.90 (t, J = 7.03 Hz, 2H, CH_2).

[0168] B : 1-(3-플루오로페닐)-3,4-디히드로이소퀴놀린

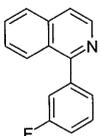


[0169]

[0170] N-페닐에틸-3-플루오로벤자미드 289.0 g (1.19 mol) 을 자일렌 1000 ml 에 용해시키고, 오산화인 202.7 g (1.43 mol, 1.2 eq.) 과 일부씩 90°C 에서 혼합하였다. 이어서, 인 옥시클로라이드 326.8 ml (3.57 mol, 3.0 eq.) 을 적가하였다. 혼합물을 환류 하에 4 시간 동안 가열하였다. 이어서, 반응 용액을 뜨거운 채로 얼음에다 붓고, 얼음 냉각시키면서 고체 NaOH 로 pH = 12 로 조심스럽게 조정하였다. 침전물을 톨루엔 500 ml 로 3 회 추출하고, MgSO_4 로 건조시키고, 후에 결정화되는 고 점성 오일로 감압 하에 농축시켰다. 267.41 g 을 약 99% 의 순도로 수득하였으며, 이는 이론상 99.8% 에 해당하였다.

[0171] ^1H NMR (CDCl_3) : [ppm] = 7.37 (m_c , 3H), 7.33 (dd, J = 9.3, 2.0 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.24 (d, J = 3.68 Hz, 2H), 7.12 (m_c , 1H), 3.84 (t, J = 7.36 Hz, 2H, CH_2), 2.79 (t, J = 7.36 Hz, 2H, CH_2).

[0172] C : 1-(3-플루오로페닐)이소퀴놀린

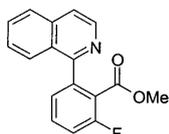


[0173]

[0174] 1-(3-플루오로페닐)-3,4-디히드로이소퀴놀린 266.41 g (1.183 mol) 을 *o*-디클로로벤젠 1500 ml 에 용해시키고, 망간 901.2 g (10.37 mol, 8.7 eq.) 과 혼합하였다. 혼합물을 160 - 170°C 에서 16 시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 Celite 를 통해 여과하고, 디클로로메탄/에탄올 (25:1) 로 린스하였다. 이어서, 용매를 감압 하에 증류 제거하였다. 이론상 99% 에 상응하는, 99% 순도의 결정질 고체 264.74 g 을 수득하였다.

[0175] ¹H NMR (CDCl₃) : [ppm] = 8.59 (d, *J* = 5.69 Hz, 1H), 8.05 (d, *J* = 8.36 Hz, 1H), 7.83 (d, *J* = 8.37 Hz, 1H), 7.65 (t, *J* = 8.03 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 5.62 Hz, 1H), 7.46 (m_c, 2H), 7.42 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.17 (m_c, 1H).

[0176] D : 1-[3-플루오로-2-(카르복시메틸)페닐]이소퀴놀린

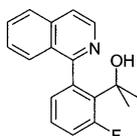


[0177]

[0178] 1-(3-플루오로페닐)이소퀴놀린 50.0 g (0.224 mol) 을 THF 1000 ml 에 용해시키고, -78°C 에서 *n*-부틸리튬 (헥산 중 2.5 M) 134.4 ml (0.336 mol, 1.50 eq.) 을 적가 혼합하였다. 첨가를 끝낸 후, 혼합물을 -78°C 에서 추가의 3 시간 동안 교반하고, 이어서 적갈색 리튬 오르가닐을 -78°C 에서 튜브를 통해, THF 2000 ml 중의 메틸 클로로포르메이트 190.8 ml (2.47 mol, 11.0 eq.) 용액에 옮겼다. 혼합물을 -78°C 에서 -20°C 까지 추가의 18 시간 동안 교반하였다. 반응 용액을 외부의 얼음 냉각과 함께 EtOH 로 급냉시키고, 부피의 1/3 로 농축시켰다. 이어서, 반응 용액을 디클로로메탄 300 ml 과 혼합하고, NH₄Cl 용액 및 NaHCO₃ 용액 및 물 100 ml 로 각각 3 회 세척하고, MgSO₄ 로 건조시키고, 감압 하에 농축시켰다. 생성된 고 점성 오일을 헵탄 으로부터 결정화하였다. 이론상 70.4% 에 상응하는, 결정질 고체 44.68 g 을 98% 순도로 수득하였다.

[0179] ¹H NMR (CDCl₃) : [ppm] = 8.56 (d, *J* = 5.69 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 8.36 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.37 Hz, 1H), 7.69 (t, *J* = 8.03 Hz, 1H), 7.66 (d, *J* = 5.69 Hz, 1H), 7.55 (m_c, 2H), 7.37 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.27 (t, *J* = 9.37 Hz, 1H), 3.46 (s, 3H, OMe).

[0180] E : 1-[2-(1-메틸-1-히드록시에틸)-3-플루오로페닐]이소퀴놀린

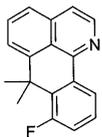


[0181]

[0182] 1-[3-플루오로-2-(카르복시메틸)페닐]이소퀴놀린 45.27 g (0.161 mol) 을 THF 950 ml 에 용해시키고, 메틸리튬 (디에틸 에테르 중 2 M) 185.12 ml (0.370 mol, 2.3 eq.) 를 -78°C 에서 적가 혼합하였다. 첨가 후, 혼합물을 -78°C 에서 -20°C 까지 18 시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 얼음 냉각과 함께 MeOH 로 급냉시키고, 디클로로메탄 500 ml 과 혼합하였다. 이어서, 혼합물을 NaHCO₃ 용액 및 물 100 ml 로 3 회 세척하고, MgSO₄ 로 건조시키고, 감압 하에 농축시켰다. 생성 고체를 헵탄 600 ml 로부터 결정화하였다. 이론상 65.8% 에 상응하는, 백색 고체 29.72 g 을 순도 97.5% 로 수득하였다.

[0183] ¹H NMR (DMSO-d₆) : [ppm] = 8.42 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.25 Hz, 1H), 7.65 (t, *J* = 7.79 Hz), 7.62 (d (겹침), *J* = 6.24 Hz, 1H), 7.60 (d (겹침), *J* = 9.62 Hz, 1H), 7.48 (t, *J* = 7.33 Hz, 1H), 7.27 (m_c, 1H), 7.17 (dd, *J* = 12.38 Hz, 7.79 Hz), 6.96 (d, *J* = 7.79 Hz), 1.90 (s_{br.}, 1H, OH), 1.67 (s, 3H, CH₃), 1.48 (s, 3H, CH₃).

[0184] F : 7,7-디메틸-8-플루오로디벤조[de,h]퀴놀린

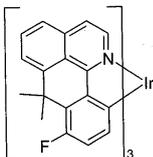


[0185]

[0186] 1-[2-(1-메틸-1-히드록시에틸)-3-플루오로페닐]이소퀴놀린 26.1 g (92.82 mmol) 을 150℃ 에서 σ -디클로로벤젠 260 ml 및 H₂SO₄ 104.2 ml 의 혼합물에 첨가하고, 60 분 동안 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 얼음 1000 ml 에 붓고, 얼음 냉각하면서 고체 NaOH 로 pH = 12 로 주의깊게 조정하였다. 이어서, 상기 혼합물을 디클로로메탄 500 ml 로 추출하고, MgSO₄ 로 건조시키고, 감압 하에 농축시켰다. 조 생성물을 톨루엔 100 ml 에 용해시키고, 공기를 50℃ 에서 4 시간 동안 주입하였다. 이어서, 디클로로메탄으로의 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 이론상 75.5% 에 상응하는, 고체 18.45 g 을 순도 99.6% 로 수득하였다.

[0187] ¹H NMR (CDCl₃) : [ppm] = 8.74 (d, J = 8.03 Hz, 1H), 8.56 (d, J = 5.69 Hz, 1H), 7.66-7.77 (m, 3H), 7.57 (d, J = 5.69 Hz, 1H), 7.4 (m_c, 1H), 7.16 (dd, J = 12.71 Hz, 8.03 Hz), 1.86 (s, 6H, CH₃).

[0188] G : fac-트리스[7,7-디메틸-8-플루오로디벤조[de,h]퀴놀린-C²,N]이리듐(III) (Ir3)

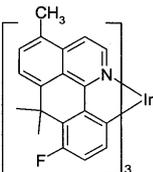


[0189]

[0190] 7,7-디메틸-13-플루오로디벤조[de,h]퀴놀린 15.13 g (57.48 mmol, 5.93 eq.) 및 Na[Ir(acac)₂Cl₂] 4.69 g (9.68 mmol) 을 탈기된 에틸렌 글리콜 (Spectralanal) 180 ml 에 용해시키고, 아르곤 분위기 하에 198℃ 에서 48 시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 용액을 50℃ 로 냉각시키고, 50℃ 에서 EtOH/1N HCl 의 탈기된 혼합물 350 ml 에 첨가하고, 공기를 배제하면서 60 분 동안 교반하였다. 고체를 공기를 배제하면서 석션으로 여과 제거하고, 각 경우에 탈기된 EtOH/1N HCl (350 ml), EtOH/물 (1 : 1, 350 ml) 및 EtOH (350 ml) 의 혼합물로 세척하고, 감압 하에 건조시켰다. 적색 고체 8.45 g 을 수득하고, 톨루엔/에탄올 (16:1) 로부터 재결정화하였다. 이론상 56.4% 에 상응하는, 적색 분말 5.29 g 을 순도 99.5% 로 수득하였다.

[0191] ¹H NMR (CDCl₃) : [ppm] = 7.96 (d, J = 7.69 Hz, 1H), 7.88 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.57 (d, J = 6.36 Hz, 1H), 7.43 (d, J = 6.36 Hz, 1H), 6.76 (dd, J = 14.05 Hz, 8.03 Hz, 1H), 6.57 (dd, J = 8.04 Hz, 5.36 Hz, 1H), 1.80 (s, 3H), 1.77 (s, 3H).

[0192] 실시예 4 : fac-트리스[7,7-디메틸-8-플루오로-4-메틸디벤조[de,h]퀴놀린-C²,N]이리듐(III) (Ir4) 의 합성



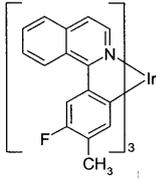
[0193]

[0194] 화합물 Ir4 의 합성을 작업 방법 3A 내지 3G 와 유사하게 수행하고, 유사한 수율 및 순도로 수득하였다.

[0195] ¹H NMR (피리딘-d₅) : [ppm] = 7.68 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.58 (d, J = 6.69 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 7.69 Hz, 1H), 7.39 (dd, J = 8.37 Hz, 5.96 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 6.36 Hz, 1H), 6.97 (dd, J = 13.72 Hz, 8.36 Hz, 1H), 2.38 (s, 3H, CH₃), 1.95 (s, 3H, CH₃), 1.90 (s, 3H, CH₃).

[0196] 실시예 5 : fac-트리스[7,7-디메틸-8-플루오로-4-메틸디벤조[de,h]퀴놀린-C²,N]이리듐(III) (Ir5)

[0197] A : 1-(3-플루오로-4-메틸페닐)이소퀴놀린

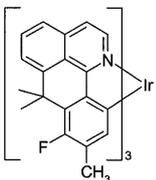


[0198]

[0199] 탈기된 디옥산 500 ml 을 처음에 채우고, 1-클로로이소퀴놀린 10.0 g (61.14 mmol), 3-플루오로-4-메틸벤젠보론산 18.8 g (122.0 mmol, 2.0 eq.) 및 Cs₂CO₃ 24.0 g (73.66 mmol, 1.2 eq.) 과 혼합하였다. 반응 혼합물을 10 분 동안 탈기시키고, *t*-Bu₃P 1.25 ml (5.49 mmol, 9 mol%) 및 Pd(OAc)₂ 0.412 g (1.83 mmol, 3 mol%) 와 혼합하였다. 혼합물을 105°C 에서 18 시간 동안 교반하고, 이어서 디클로로메탄 400 ml 과 혼합하고, NaHCO₃ 용액 및 물 200 ml 로 3 회 세척하였다. 이어서, 혼합물을 Celite 를 통해 여과하고, MgSO₄ 로 건조시키고, 감압 하에 농축시켰다. 점성 오일을 에틸 아세테이트/헵탄 (1 : 5) 으로 실리카 겔 상에서 칼럼하였다. 이론상 72.2% 에 상응하는, 10.47 g 을 순도 99.5% 로 수득하였다.

[0200] ¹H NMR (CDCl₃) : [ppm] = 8.60 (d, *J* = 5.69 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.70 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 8.37 Hz, 1H), 7.70 (t, *J* = 8.03 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 5.69 Hz, 1H), 7.55 (t, *J* = 8.36 Hz, 1H), 7.39-7.35 (m, 2H), 7.34 (t, *J* = 8.03 Hz, 1H), 2.40 (s, 3H, CH₃).

[0201] B : *fac*-트리스[7,7-디메틸-8-플루오로-4-메틸디벤조[de,h]퀴놀린-C²,N]이리듐(III) (Ir5)



[0202]

[0203] Ir5 의 추가의 합성을 방법 3D 내지 3G 와 유사하게 수행하였다. 생성물을 유사한 수율 및 순도로 수득하였다.

[0204] ¹H NMR (DMSO-d₆) : [ppm] = 7.73 (d, *J* = 4.86 Hz, 2H), 7.62 (t, *J* = 4.69 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 6.36 Hz, 1H), 7.19 (d, *J* = 6.36 Hz, 1H), 6.52 (d, *J* = 7.69 Hz, 1H), 2.11 (s, 3H, CH₃), 1.89 (s, 3H, CH₃), 1.81 (s, 3H, CH₃).

[0205] 실시예 6 : Ir(piq)₃ 와 열적 안정성의 비교

[0206] Ir(piq)₃ 를 US 2003/0068526 에 따라 합성하였다.

[0207] 상기 문헌에서 기술된 조 생성물 2 g 을 고 진공 (p = 10⁻⁷ mbar, T = 385°C) 하에 승화시켜, 이리듐-함유재 607 mg 뿐만 아니라, HPLC 에 의한 순도 99.7% 인 Ir(piq)₃ 에 상응하는 승화물 1.38 g 을 수득하였다.

따라서, 이는, 본 발명의 화합물과 동일한 온도에서의 승화에서, 생성물의 약 1/3 이 분해되는 반면, 본 발명의 화합물은 실시예 1 및 2 에서 볼 수 있는 바와 같이, 손실 없이 시각적으로 승화될 수 있음을 보여준다.

[0208] 실시예 7 : 본 발명의 화합물 Ir1 을 포함하는 유기 전계발광 디바이스의 제조 및 특성

[0209] 본 발명의 전계발광 디바이스는 예를 들어, 특허 출원 DE10330761.3 에서 기술된 바와 같이 제조할 수 있다.

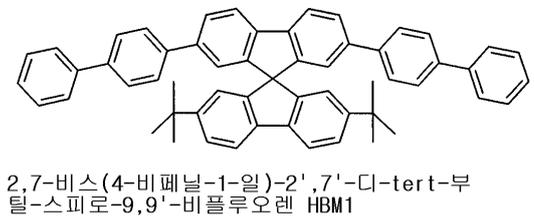
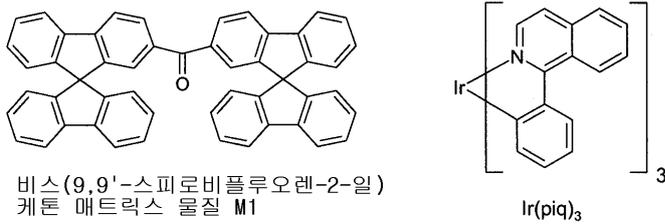
[0210] 여기에서, 2 개의 상이한 OLED 의 결과를 비교한다. 보다 나은 비교를 위해, 기본적인 구조, 사용된 물질, 도핑의 정도 및 그의 층 두께는 동일하였다. 단지 방출 층에서의 도판트 (dopant) 를 달리 하였다.

[0211] 첫번째 예는 방출체 층이 주 물질인 CBP 및 게스트 물질인 Ir(piq)₃ 로 이루어져 있는, 선행 기술에 따른 비교용 기준을 기술한다. 또한, 주 물질인 CBP 및 게스트 물질인 *fac*-트리스[7,7-디플루오로디벤조[de,h]퀴놀린-

C²,N]이리듐(III) (**Ir1**, 실시예 1 에 따라 합성) 로 이루어진 방출제 층이 있는 OLED 가 기술된다. 상기 언급된 일반적인 과정과 유사하게, 하기 구조를 가진 OLED 를 획득하였다 :

- [0212] PEDOT 60 nm (물로부터 스핀-코팅된 것 ; H. C. Starck, Goslar 로부터 구매한 PEDOT ; 폴리-[3,4-에틸렌 디옥시-2,5-티오펜]), (HIL)
- [0213] NaphDATA 20 nm (증착에 의해 적용된 것 ; SynTec 으로부터 구매한 NaphDATA ; 4,4',4"-트리스(N-1-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민), (HTL)
- [0214] S-TAD 20 nm (증착에 의해 적용된 것 ; WO 99/12888 에 따라 합성한 S-TAD ; 2,2',7,7'-테트라키스(디페닐아미노)스피로비플루오렌), (HTL)
- [0215] 방출제 층 : (EML)
- [0216] CPB 20 nm (증착에 의해 적용된 것 ; ALDRICH 로부터 구매하고, 추가로 정제하고, 마지막으로 2 회 더 승화시킨 CPB ; 4,4'-비스-(N-카르바졸릴)비페닐)
- [0217] **Ir1** (20% 도핑, 증착에 의해 적용된 것 ; 실시예 1 에 따라 합성)
- [0218] 또는 :
- [0219] Ir(piq)₃ (20% 도핑, 증착에 의해 적용된 것 ; 실시예 6 에 따라 합성)
- [0220] BCP 10 nm (증착에 의해 적용된 것 ; 수득되는 바와 같이 사용된 ABCR 로부터 구매한 BCP ; 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린), (HBL)
- [0221] AlQ₃ 10 nm (증착에 의해 적용된 것 ; SynTec 으로부터 구매한 AlQ₃ ; 트리스(퀴놀리네이토)알루미늄(III)), (ETL)
- [0222] Ba-Al Ba 3 nm, 그 위에 Al 150 nm.
- [0223] 최적화된 이러한 OLED 는 표준 방식을 특징으로 하고 ; 상기 목적을 위해, 전류-전압-휘도 특성 (IUL 특성) 으로부터 계산된 전계발광 스펙트럼, 휘도의 함수로서의 효율 (cd/A 로 측정됨), 및 수명을 측정하였다.
- [0224] 전계발광 스펙트라 :
- [0225] OLED, 즉 Ir(piq)₃ 가 있는 비교예 및 도판트로서 **Ir1** 이 있는 OLED 둘 다 유사한 색상 코디네이트를 가진 적색 방출을 나타낸다.
- [0226] 휘도의 함수로서의 효율 :
- [0227] 도판트 Ir(piq)₃ 로 제조된 OLED 는 상기 기술된 조건 하에서, 전형적으로 약 6.5 cd/A 의 최대 효율을 나타내고, 6.2 V 가 100 cd/m² 의 비교 발광에 필요하다. 이와는 달리, 본 발명의 도판트 **Ir1** 으로 생성된 OLED 는 8.7 cd/A 의 최대 효율을 나타내고, 100 cd/m² 의 비교 발광을 위해 필요한 전압은 5.4 V 까지 감소한다.
- [0228] 수명 비교 :
- [0229] 2 개의 수명 커브 (도 1) 를 더 나은 비교를 위해 동일한 도면에 나타내었다. 도면은 시간 경과와 cd/m² 로 측정된 휘도의 경과를 나타낸다. 80°C 의 온도, 일정 전류 밀도 10 mA/cm² 에서 측정을 수행하였고, 이는 가속화된 측정에 상응한다. 수명은 출발 발광의 50% 에 도달한 후의 시간을 나타낸다. 나타낸 휘도에서, 도판트 Ir(piq)₃ 의 경우, 약 650 cd/m² 의 출발 휘도에서 약 130 시간의 수명이 수득되었다. 도판트 **Ir1** 의 경우, 80°C 에서 약 900 cd/m² 의 출발 휘도 및 5000 h 초과 수명을 동일한 전류 밀도로서 수득하였고, 이는 도판트로서 Ir(piq)₃ 가 있는 OLED 와 비교해서, 거의 40 % 의 수명 증가에 상응한다.
- [0230] 실시예 8 내지 11 : 본 발명의 도판트가 있는 또다른 디바이스 실시예
- [0231] 또다른 본 발명의 도판트 **Ir2** 내지 **Ir5** 를 또한 OLED 에서 테스트하고, 선행 기술 (실시예 8) 에 따른 Ir(piq)₃ 와 비교하였다. 실시예 7 에서 상세히 기술된 과정과 유사하게, 하기 구조를 가진 OLED 를 획득하였다 :

- [0232] PEDOT 60 nm (물로부터 스핀-코팅된 것 ; H. C. Starck, Goslar 로부터 구매한 PEDOT ; 폴리-[3,4-에틸렌디옥시-2,5-티오펜]), (HIL)
- [0233] NaphDATA 20 nm (증착에 의해 적용된 것 ; SynTec 으로부터 구매한 NaphDATA ; 4,4',4"-트리스(N-1-나프틸)-N-페닐아미노)트리페닐아민), (HTL)
- [0234] S-TAD 20 nm (증착에 의해 적용된 것 ; WO 99/12888 에 따라 합성한 S-TAD ; 2,2',7,7'-테트라키스(디페닐아미노)스피로비플루오렌), (HTL)
- [0235] 방출제 층 : (EML)
- [0236] **M1** 비스(9,9'-스피로비플루오렌-2-일)케톤 (증착에 의해 적용된 것, DE 10317556.3 에 따라 합성)
- [0237] **Ir2** 내지 **Ir5** (증착에 의해 적용된 것 ; 실시예 2 내지 5 에 따라 합성)
- [0238] 또는 :
- [0239] Ir(piq)₃ (증착에 의해 적용된 것 ; 실시예 6 에 따라 합성)
- [0240] **HBM1** 2,7-비스(4-비페닐-1-일)-2',7'-디-tert-부틸-스피로-9,9'-비플루오렌 (증착에 의해 적용된 것 ; DE 10357317.8 에 따라 합성), (HBL) ; 모든 실시예에서 사용되지 않음
- [0241] AlQ₃ (증착에 의해 적용된 것 ; SynTec 으로부터 구매한 AlQ₃ ; 트리스(퀴놀리네이토)알루미늄(III)), (ETL); 모든 실시예에서 사용되지 않음
- [0242] Ba-Al Ba 3 nm, 그 위에 Al 150 nm.
- [0243] 층 두께를 방출 층, 정공 차단층 및 전자 수송 층의 전체 층 두께가 항상 총 60 nm 까지 첨가되게 선택하였다. 이러한 OLED 로 수득된 결과를 표 1 에 나타낸다. 매트릭스 물질 **M1**, 정공 차단 물질 **HBM1** 및 비교 도판트 Ir(piq)₃ 를 명료하게 하기 위해 하기에 나타낸다 :



[0244]

표 1

본 발명의 도판트에 의한 디바이스 결과

시험	EML	HBL	ETL	최대 효율 [cd/A]	최대 동력 효율 [lm/W]	100 cd/m ² 에서의 전압 [V]	CIE (x, y)	10 mA/cm ² 에서의 수명 [h]
실시예 8a (비교)	M1:10% Ir(piq) ₃ (30 nm)	HBM1 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	7.4	5.3	5.8	0.68 / 0.32	10 200
실시예 8b (비교)	M1:10% Ir(piq) ₃ (60 nm)	-	-	7.1	6.9	3.9	0.68 / 0.32	7400
실시예 9a	M1:10% Ir3 (30 nm)	HBM1 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	10.3	7.5	5.7	0.66 / 0.34	12 700
실시예 9b	M1:10% Ir3 (40 nm)	-	AlQ ₃ (20 nm)	11.8	7.9	5.2	0.66 / 0.34	11 900
실시예 9c	M1:10% Ir3 (60 nm)	-	-	14.9	11.0	4.0	0.66 / 0.34	9400
실시예 10a	M1:10% Ir2 (30 nm)	HBM1 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	13.4	8.9	5.5	0.64 / 0.36	12 200
실시예 11a	M1:10% Ir5 (30 nm)	HBM1 (10 nm)	AlQ ₃ (20 nm)	12.4	6.7	5.9	0.65 / 0.35	11 600
실시예 11b	M1:10% Ir5 (60 nm)	-	-	13.4	7.9	4.2	0.65 / 0.35	9800

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명의 도판트 Ir1 및 비교 도판트 Ir(piq)₃ 로 제조된 디바이스의 수명 비교를 나타낸다.

[0245]

[0125]

도면

도면1

본 발명의 도판트 Ir1 및 비교 도판트 Ir(piq)₃ 로 제조된 디바이스의 수명 비교

