(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월30일
(11) 등록번호 10-2449937
(24) 등록일자 2022년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/00 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 15/0033 (2013.01)
C07F 15/0086 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7005519
(22) 출원일자(국제) 2017년07월20일
심사청구일자 2020년07월14일
(85) 번역문제출일자 2019년02월25일
(65) 공개번호 10-2019-0029731
(43) 공개일자 2019년03월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/068292
(87) 국제공개번호 WO 2018/019688
국제공개일자 2018년02월01일
(30) 우선권주장
16180990.0 2016년07월25일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
CN105419202 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

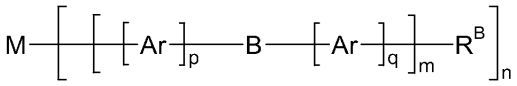
(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
슈퇴쎌 필립
독일 60389 프랑크푸르트 암 마인 귄터스부르갈레 93
에흘렌라이히 크리슈티안
독일 64285 다름슈타트 아이히베르크슈트라쎄 22
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 정상우

(54) 발명의 명칭 **유기 전계발광 소자에서 방사체로서 사용하기 위한 금속 착물**

(57) 요 약

본 발명은 금속 착물 및 상기 금속 착물을 함유하는 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자에 관한 것이다.



식(1)

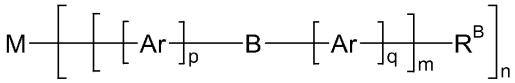
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2022.01)
H01L 51/0085 (2013.01)
H01L 51/0087 (2013.01)
H01L 51/5016 (2013.01)
C09K 2211/185 (2013.01)

명 세 서

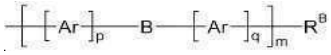
청구범위

청구항 1

식 (1) 의 화합물:

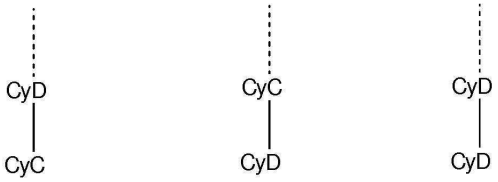


식(1)

식에서, 단편  는 M 의 리간드에 결합되고, 사용된 기호 및 지수는 다음과 같다:

M 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 세 개의 두자리, 단일음이온성 리간드 또는 하나의 세발형 (tripodal), 여섯자리, 삼음이온성 리간드를 함유하는 유기금속성 이리듐 착물이거나, 또는 두 개의 두자리, 단일음이온성 리간드 또는 하나의 네자리, 이음이온성 리간드를 함유하는 유기금속성 백금 착물이며,

상기 세발형, 여섯자리, 삼음이온성 리간드는 세 개의 두자리 서브-리간드를 함유하고, 세 개의 두자리 서브-리간드는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 식 (L-1), (L-2) 및 (L-3) 의 구조로부터 선택되고:



식 (L-1)

식 (L-2)

식 (L-3)

식에서, 점선 결합은 가교에 대한 서브-리간드의 결합을 나타내고;

상기 두자리 리간드는, 식 (L-1') 및 (L-3') 의 구조로부터 선택되고:

식 (L-1')

식 (L-3')

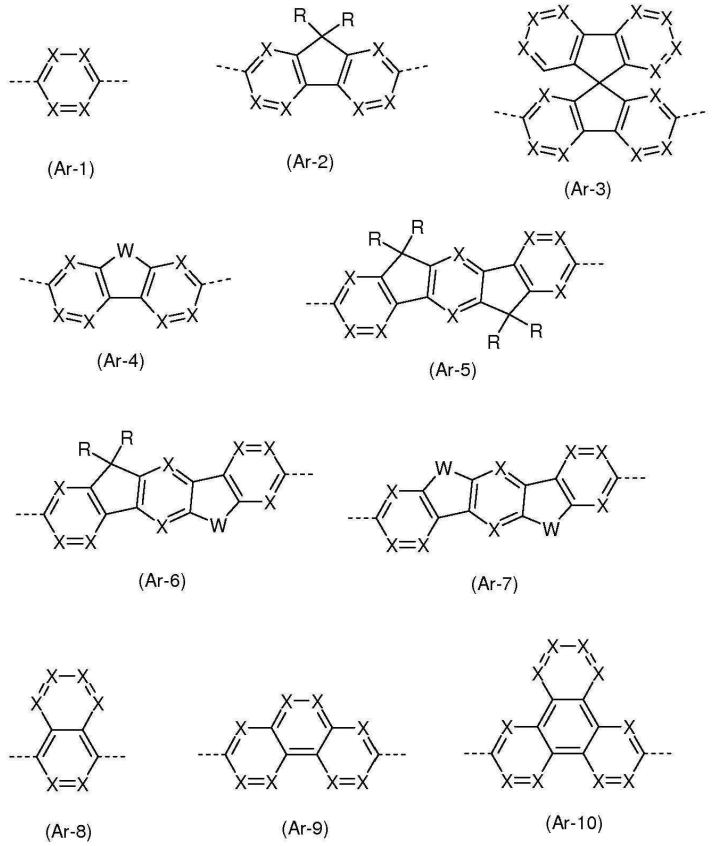
여기서,

CyC 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 하나 이상의 R 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 이들 각각은 탄소 원자를 통해 금속에 배위하고, 이는 각각의 경우에 공유 결합을 통해 CyD 에 결합됨) 이고,

CyD 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 하나 이상의 R 라디칼로 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴 기 (이는 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 질소 원자를 통해 또는 카르벤 탄소 원자를 통해 금속에 배위하고, 이는 공유 결합을 통해 CyC 에 결합됨) 이고,

이 때, 임의적 치환기 중 둘 이상은 함께 고리계를 형성할 수 있으며;

Ar 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 식 (Ar-1) 내지 (Ar-10) 의 기로부터 선택되며:

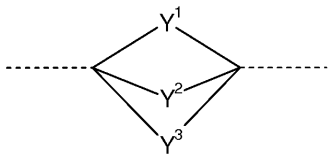


식에서 점선 결합은 이 기의 연결을 나타내고,

X 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 또는 N 이며, Ar 기 당 2 개 이하의 X 는 N 이며,

W 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, NR, O 또는 S 이며;

B 는 하기 식 (2) 의 기이며:



식 (2)

식에서 점선 결합은 Ar 에 대한 또는 R^B 에 대한 이 기의 연결을 나타내고, 또한:

Y^1, Y^2, Y^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR_2, CR_2-CR_2, CR_2-CR_2-CR_2, CR_2-CR_2-CR_2-CR_2, CR=CR 또는 오르토-결합된 페닐렌 기 (이는 하나 이상의 R 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, Y^1, Y^2 및/또는 Y^3 기는 단일 결합에 의해 또는 R 라디칼을 통해 서로에게 연결되어, 올리고시클릭 기를 형성할 수 있으며;

R^B 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, M 또는 H, D, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 로부터 선택되며;

R 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, $N(R^1)_2$, CN, OR^1, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직

쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 두 개의 R 라디칼은 함께 또한 고리계를 형성할 수 있으며;

R^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, $N(R^2)_2$, CN, OR^2, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 둘 이상의 R^1 라디칼은 함께 고리계를 형성할 수 있으며;

R^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 히드로카르빌 라디칼, 또는 6 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 히드로카르빌 라디칼 (여기에서 하나 이상의 수소 원자는 또한 F 로 대체될 수 있음) 이며;

n 은 1, 2 또는 3 이며;

p 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 1 내지 10 이며;

q 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 0 내지 10 이며;

m 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 1 내지 10 임.

청구항 2

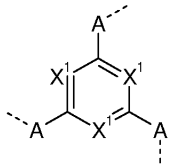
제 1 항에 있어서, 단편 M 의 삼중항 에너지가 단편 $-[[Ar]_p-B]_m-R^B$ (q = 0 일 때) 의 삼중항 에너지 또는 단편 $-[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ (q = 1 내지 10 일 때) 의 삼중항 에너지보다 0.1 eV 이하 더 높은 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

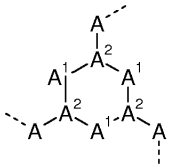
삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서, M 이 세발형, 여섯자리 리간드를 갖는 이리듐 착물이며, 세발형, 여섯자리 리간드는, 동일 또는 상이할 수 있고 이리듐 원자에 배위하는 세 개의 두자리 서브-리간드를 함유하고, 세 개의 두자리 서브-리간드는 식 (3) 또는 (4) 의 가교를 통해 연결되는 것을 특징으로 하는 화합물:



식(3)



식(4)

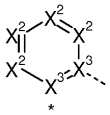
식에서 점선 결합은 이 구조에 대한 두자리 서브-리간드의 결합을 나타내며, R, R^1 및 R^2 는 제 1 항에 기재된 정의를 갖고, 또한:

X^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 또는 N 이며;

A^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, $C(R)_2$ 또는 O 이며;

A^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 이며;

A 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, -CR=CR-, -C(=O)-NR'-, -C(=O)-O-, $-CR_2-CR_2-$ 또는 하기 식 (5) 의 기이며:



식(5)

식에서 점선 결합은 이 구조에 대한 두자리 서브-리간드의 결합의 위치를 나타내고, * 는 식 (3) 또는 식 (4) 내의 중심 시클릭 기에 대한 식 (5) 의 단위체의 연결의 위치를 나타내며;

X^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 또는 N 이거나, 또는 두 개의 서로 인접하는 X^2 기가 함께 NR, O 또는 S 이며, 그에 따라 5-원 고리를 형성하고, 나머지 X^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 또는 N 이거나; 또는 사이클 내의 X^3 기 중 하나가 N 일 때 두 개의 서로 인접하는 X^2 기가 함께 CR 또는 N 이며, 그에 따라 5-원 고리를 형성하며; 단, 두 개 이하의 서로 인접하는 X^2 기가 N 이며;

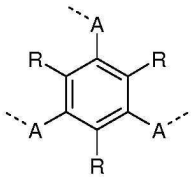
X^3 은 각각의 경우에 C 이거나, 또는 하나의 X^3 기는 N 이고 동일한 사이클 내의 다른 X^3 기는 C 이며; 단, 사이클 내의 X^3 기 중 하나가 N 일 때 두 개의 인접 X^2 기는 함께 CR 또는 N 이며;

R' 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 이며;

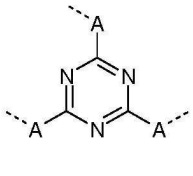
이 때, 세 개의 두자리 서브-리간드는, 식 (3) 또는 (4) 의 가교에 의한 것 외에도, 또한 추가의 가교에 의해 닫혀서 크립테이트를 형성할 수 있음.

청구항 5

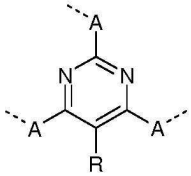
제 4 항에 있어서, 식 (3) 의 기가 식 (6) 내지 (9) 의 구조로부터 선택되고, 식 (4) 의 기가 식 (10) 의 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



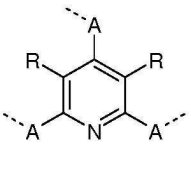
식(6)



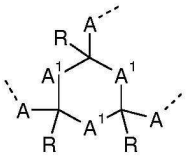
식(7)



식(8)



식(9)



식(10)

식에서 기호는 제 4 항에 기재된 정의를 갖고, 사용된 다른 기호는 다음과 같다:

R 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, $N(R^1)_2$, CN, OR^1, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의

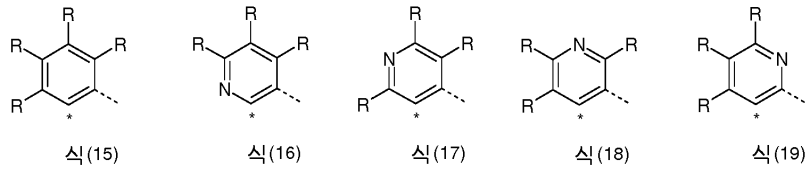
경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 두 개의 R 라디칼은 함께 또한 고리계를 형성할 수 있으며;

R^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, $N(R^2)_2$, CN, OR^2, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 둘 이상의 R^1 라디칼은 함께 고리계를 형성할 수 있으며;

R^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 히드로카르빌 라디칼, 또는 6 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 히드로카르빌 라디칼 (여기에서 하나 이상의 수소 원자는 또한 F 로 대체될 수 있음) 임.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 두 개의 A 기가 동일하고 또한 동일한 치환을 갖고 세번째 A 기가 첫번째 두 개의 A 기와 상이하거나, 또는 모든 세 개의 A 기가 동일하고 또한 동일한 치환을 가지며, A 가 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, -C(=O)-O-, -C(=O)-NR'- 또는 식 (15) 내지 (39) 중 하나의 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 화합물:

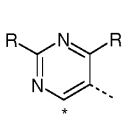

식(15)

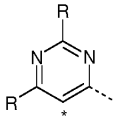
식(16)

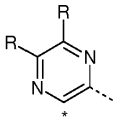
식(17)

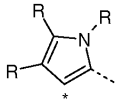
식(18)

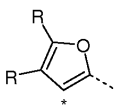
식(19)

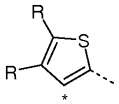

식(20)

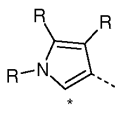

식(21)

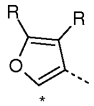

식(22)

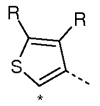

식(23)

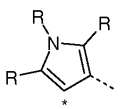

식(24)

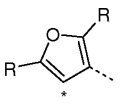

식(25)

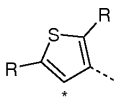

식(26)

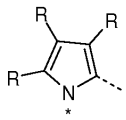

식(27)

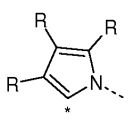

식(28)

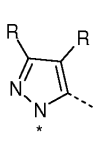

식(29)

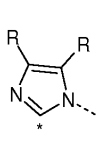

식(30)

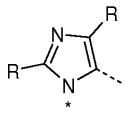

식(31)

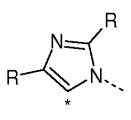

식(32)

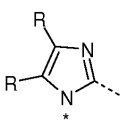

식(33)

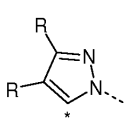

식(34)


식(35)


식(36)


식(37)


식(38)


식(39)

식에서 사용된 기호는 다음과 같다:

R 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, $N(R^1)_2$, CN, OR^1, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 두 개의 R 라디칼은 함께 또한 고리계를 형성할 수 있으며;

R^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, $N(R^2)_2$, CN, OR^2, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 둘 이상의 R^1 라디칼은 함께 고리계를 형성할 수 있으며;

R^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 히드로카르빌 라디칼, 또는 6 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 히드로카르빌 라디칼 (여기에서 하나 이상의 수소 원자는 또한 F 로 대체될 수 있음) 임.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

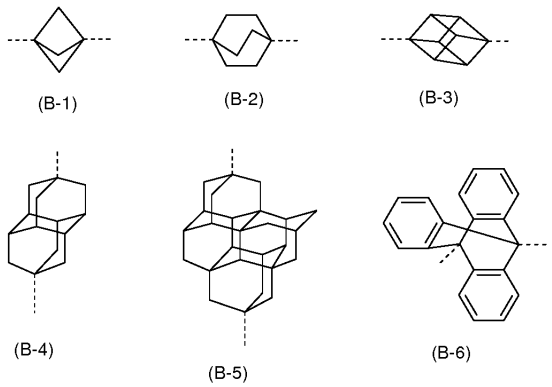
삭제

청구항 10

제 1 항에 있어서, Y^1, Y^2 및 Y^3 기는 동일하고, CH_2, CH_2-CH_2, CH_2-CH_2-CH_2, CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 또는 치환되지 않은 오르토-페닐렌 기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 식 (2) 의 기가 구조 (B-1) 내지 (B-6) 으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물:



식에서 점선 결합은 각각의 경우에 이 기의 연결을 나타냄.

청구항 12

제 1 항에 있어서, R^B 가 H, M, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있거나, 또는 치환되지 않음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 13

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 함유하는 중합체로서, 중합체에 대한 화합물의 하나 이상의 결합이 존재하는 중합체.

청구항 14

하기 i) 또는 ii) 중 어느 하나 및 적어도 하나의 추가의 화합물을 포함하는 제형:

i) 제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 화합물; 또는

ii) 제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 함유하는 중합체로서, 중합체에 대한 화합물의 하나 이상의 결합이 존재하는 중합체.

청구항 15

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 전자 소자에서 또는 산소 증감제로서 또는 광촉매작용에서 사용되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 16

제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 화합물; 또는 제 1 항, 제 2 항, 제 4 항 내지 제 6 항 및 제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 함유하는 중합체로서, 중합체에 대한 화합물의 하나 이상의 결합이 존재하는 중합체를 포함하는, 유기 전계발광 소자, 유기 집적 회로, 유기 전계 효과 트랜지스터, 유기 박막 트랜지스터, 유기 발광 트랜지스터, 유기 태양 전지, 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계 켄치 소자, 발광 전기화학 전지, 산소 센서 및 유기 레이저 다이오드로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 전자 소자.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 화합물이 방사 화합물로서 하나 이상의 방사 층에서 사용되는 것을 특징으로 하는, 유기 전계발광 소자인 전자 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 방향족 및 바이시클릭 지방족 치환기로 치환되고 유기 전계발광 소자에서 방사체로서 사용하기에 적합한 금속 착물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 선행 기술에 따르면, 인광 유기 전계발광 소자 (OLED) 에서 사용되는 삼중항 방사체는, 특히, 방향족 리간드를 갖는 오르토-금속화된 이리듐 또는 백금 착물이며, 여기에서 리간드는 음으로 하전된 탄소 원자 및 하전되지 않은 질소 원자를 통해 또는 음으로 하전된 탄소 원자 및 하전되지 않은 카르벤 탄소 원자를 통해 금속에 결합한다. 그러한 착물의 예는 트리스(페닐피리딜)이리듐(III) 및 그의 유도체이며, 여기에서 사용되는 리간드는, 예를 들어, 1- 또는 3-페닐이소퀴놀린, 2-페닐퀴놀린 또는 페닐카르벤이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

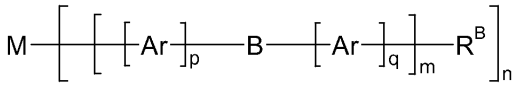
[0003] 본 발명에 의해 다루어지는 과제는 OLED 에서 사용하기 위한 방사체로서 적합한 신규한 금속 착물을 제공하는

것이다. 특별한 목적은 배향된 방사를 나타내고/나타내거나 효율, 작동 전압 및/또는 수명에 관하여 개선된 특성을 나타내는 방사체를 제공하는 것이다. 배향된 방사를 통해, 부품으로부터의 광의 개선된 아웃커플링을 통해 더 높은 양자 효율을 얻고, 그에 따라 OLED 가 전체적으로 더 높은 효율을 갖는 것이 가능하다. 그 결과, 부품은 더 낮은 전류로 구동될 수 있으며, 이는 더 긴 수명을 추가의 이점으로서 초래한다.

과제의 해결 수단

[0004] 위에서 언급된 과제는, 놀랍게도, 아릴렌 및 헤테로아릴렌 기 및 지방족 바이- 및 올리고시클릭 기로부터의 하나 이상의 치환기를 함유하고 유기 전계발광 소자에서 사용하기에 매우 양호한 적합성을 갖는 이리듐 착물 또는 백금 착물에 의해 해결된다는 것이 밝혀졌다. 본 발명은 이들 착물 및 이들 착물을 포함하는 유기 전계발광 소자를 제공한다.

[0005] 본 발명은 하기 식 (1) 의 화합물을 제공한다:



식 (1)

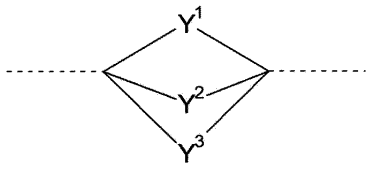
[0006]

[0007] 식에서 사용된 기호 및 지수는 다음과 같다:

[0008] M 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 유기금속성 이리듐 착물 또는 유기금속성 백금 착물이며;

[0009] Ar 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 선형-결합된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기 (이는 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 하나 이상의 R 라디칼로 치환될 수 있음) 이며;

[0010] B 는 하기 식 (2) 의 기이며:



식 (2)

[0011]

[0012] 식에서 점선 결합은 Ar 에 대한 또는 R^B 에 대한 이 기의 연결을 나타내고, 또한:

[0013] Y^1, Y^2, Y^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR_2, CR_2-CR_2, CR_2-CR_2-CR_2, CR_2-CR_2-CR_2-CR_2, CR=CR 또는 오르토-결합된 페닐렌 기 (이는 하나 이상의 R 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, Y^1, Y^2 및/또는 Y^3 기는 단일 결합에 의해 또는 R 라디칼을 통해 서로에게 연결되어, 올리고시클릭 기를 형성할 수 있으며;

[0014] R^B 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, M 또는 H, D, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 로부터 선택되며;

[0015] R 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, NO_2, OR^1, SR^1, COOH, $C(=O)N(R^1)_2$, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, $P(=O)(R^1)_2$, $S(=O)R^1$, $S(=O)_2R^1$, OSO_2R^1, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있으며, 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $R^1C=CR^1$, C≡C, $Si(R^1)_2$, C=O, NR^1, O, S 또는 $CONR^1$ 로 대체될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 두 개의 R 라

디칼은 함께 또한 고리계를 형성할 수 있으며;

[0016] R^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, Cl, Br, I, $N(R^2)_2$, CN, NO_2, OR^2, SR^2, $Si(R^2)_3$, $B(OR^2)_2$, $C(=O)R^2$, $P(=O)(R^2)_2$, $S(=O)R^2$, $S(=O)_2R^2$, OSO_2R^2, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있으며, 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $R^2C=CR^2$, C≡C, $Si(R^2)_2$, C=O, NR^2, O, S 또는 $CONR^2$ 로 대체될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 둘 이상의 R^1 라디칼은 함께 고리계를 형성할 수 있으며;

[0017] R^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 또는 헤테로방향족 유기 라디칼, 특히 히드로카르빌 라디칼 (여기에서 하나 이상의 수소 원자는 또한 F 로 대체될 수 있음) 이며;

[0018] n 은 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 이며;

[0019] p 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 1 내지 100 이며;

[0020] q 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 0 내지 100 이며;

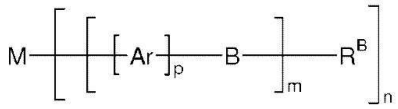
[0021] m 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 1 내지 100 임.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

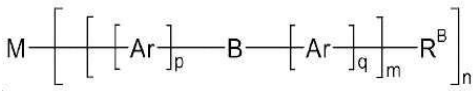
[0022] p, q 및 m 은 정수이다.

[0023] q = 0 일 때 화합물은 하기 식 (1A) 의 화합물이고, q = 1 내지 100 일 때 그것은 하기 식 (1B) 의 화합물이다:

[0024]



식(1A)



식(1B)

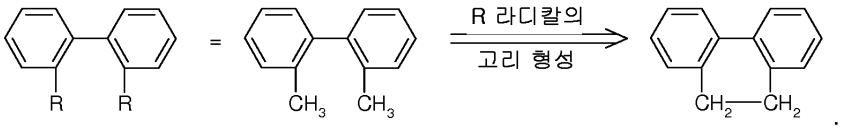
[0025] 식에서 사용된 기호 및 지수는 위에 제시된 정의를 갖는다.

[0026] 바람직하게는, p 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 1 내지 50, 더욱 바람직하게는 1 내지 20, 더더욱 바람직하게는 1 내지 10, 특히 1, 2, 3 또는 4 이다. 바람직하게는, 또한, q 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 0 내지 50, 더욱 바람직하게는 0 내지 10, 더더욱 바람직하게는 0 내지 10, 특히 0, 1, 2, 3 또는 4 이다. 바람직하게는, m 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 1 내지 50, 더욱 바람직하게는 1 내지 20, 더더욱 바람직하게는 1 내지 10, 특히 1, 2, 3, 4 또는 5 이다. 더욱 특히, 여기에서 열거된 p 및 m 의 바람직한 실시양태는 또한 적용가능하다.

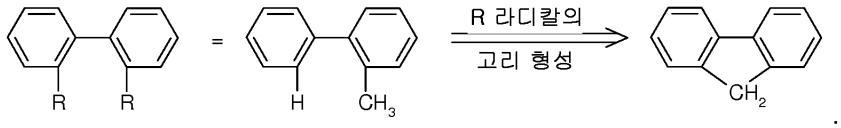
[0027] 바람직하게는, 또한, n = 1, 2 또는 3, 더욱 바람직하게는 n = 1 또는 2, 더더욱 바람직하게는 n = 1 이다.

[0028] 두 개의 R 또는 R^1 라디칼이 함께 고리계를 형성할 때, 그것은 모노- 또는 폴리시클릭, 및 지방족, 헤테로지방족, 방향족 또는 헤테로방향족일 수 있다. 이 경우에, 함께 고리계를 형성하는 라디칼은 인접할 수 있으며, 이는 이들 라디칼이 동일한 탄소 원자에 또는 서로 직접 결합된 탄소 원자에 결합되거나, 또는 그들이 서로로부터 추가로 제거될 수 있다는 것을 의미한다.

[0029] 둘 이상의 라디칼이 함께 고리를 형성할 수 있다는 표현은, 본 명세서의 맥락에서, 특히, 두 개의 수소 원자의 형식적 제거에 의한 화학 결합에 의해 두 개의 라디칼이 서로에게 연결된다는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 이는 하기 반응식에 의해 도시된다:

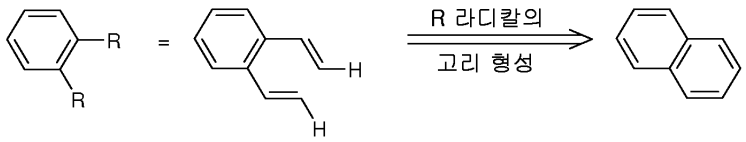
[0030] 

[0031] 바이시클릭, 트리시클릭 및 올리고시클릭 구조의 고리 형성이 마찬가지로 가능하다. 또한, 그러나, 위에서 언급된 표현은 또한 두 개의 라디칼 중 하나가 수소인 경우에, 두번째 라디칼은 수소 원자가 결합된 위치에 결합되어, 고리를 형성한다는 것을 의미한다고 이해될 것이다. 이는 하기 반응식에 의해 도시될 것이다:

[0032] 

[0033] 전적으로 유사한 방식으로, 이는 또한 둘 모두의 라디칼이 수소 원자인 경우에, 두 개의 수소 원자의 위치에서 단일 결합을 통해 고리 형성이 일어난다는 것을 의미한다고 이해될 것이다.

[0034] 방향족 고리계의 형성은 하기 반응식에 의해 도시될 것이다:

[0035] 

[0036] 이러한 종류의 고리 형성은 서로에게 직접 결합된 탄소 원자에 결합된 라디칼에서, 또는 추가로 제거된 탄소 원자에 결합된 라디칼에서 가능하다. 서로에게 직접 결합된 탄소 원자에 또는 동일한 탄소 원자에 결합된 라디칼에서 이러한 종류의 고리 형성이 바람직하다.

[0037] 아릴 기는 본 발명의 맥락에서 6 내지 40 개의 탄소 원자를 함유하며; 헤테로아릴 기는 본 발명의 맥락에서 2 내지 40 개의 탄소 원자 및 적어도 하나의 헤테로원자를 함유하며, 단, 탄소 원자 및 헤테로원자의 총 합계는 적어도 5 개이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 아릴 기 또는 헤테로아릴 기는 본원에서 단순 방향족 사이클, 즉 벤젠, 또는 단순 헤테로방향족 사이클, 예를 들어 피리딘, 피리미딘, 티오펜 등, 또는 융합된 아릴 또는 헤테로아릴 기, 예를 들어 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등을 의미하는 것으로 이해된다. 게다가, 본 발명의 맥락에서, 아릴 기는 서로에게 직접 결합된 2 개, 3 개 또는 더 많은 개수의 페닐 기가 서로에게 CR_2 기에 의해 가교되는 기, 즉, 예를 들어, 플루오렌 기, 스피로바이플루오렌 기 또는 인데노플루오렌 기를 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0038] 방향족 고리계는 본 발명의 맥락에서 6 내지 40 개의 탄소 원자를 고리계에 함유한다. 헤테로방향족 고리계는 본 발명의 맥락에서 1 내지 40 개의 탄소 원자 및 적어도 하나의 헤테로원자를 고리계에 함유하며, 단, 탄소 원자 및 헤테로원자의 총 합계는 적어도 5 개이다. 헤테로원자는 바람직하게는 N, O 및/또는 S 로부터 선택된다. 방향족 또는 헤테로방향족 고리계는 본 발명의 맥락에서 반드시 오직 아릴 또는 헤테로아릴 기만을 함유하지는 않으나, 둘 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 기가 비방향족 단위체 (바람직하게는 H 이외의 원자의 10% 미만), 예를 들어 탄소, 질소 또는 산소 원자 또는 카르보닐 기에 의해 중단되는 것이 또한 가능한 시스템을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들어, 트리아릴아민, 디아릴 에테르, 스틸벤 등과 같은 시스템, 및 마찬가지로 둘 이상의 아릴 기가, 예를 들어, 선형 또는 시클릭 알킬 기에 의해 또는 실릴 기에 의해 중단되는 시스템은 따라서 또한 본 발명의 맥락에서의 방향족 고리계로서 여겨질 것이다. 또한, 둘 이상의 아릴 또는 헤테로아릴 기가 서로에게 직접 결합되는 시스템, 예를 들어 바이페닐, 테르페닐, 콰테르페닐 또는 바이피리딘은 마찬가지로 방향족 또는 헤테로방향족 고리계로서 여겨질 것이다.

[0039] 시클릭 알킬, 알콕시 또는 티오알콕시 기는 본 발명의 맥락에서 모노시클릭, 바이시클릭 또는 폴리시클릭 기를 의미하는 것으로 이해된다.

[0040] 본 발명의 맥락에서, C_1- 내지 C_{20}-알킬 기 (여기에서 수소 원자 또는 CH_2 기는 또한 위에서 언급된 기에 의해 대체될 수 있음) 는, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, 시클로프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, 시클로부틸, 2-메틸부틸, n-펜틸, s-펜틸, t-펜틸, 2-펜틸, 네오펜틸, 시클로펜틸, n-헥실, s-헥실, t-헥실, 2-헥실, 3-헥실, 네오헥실, 시클로헥실, 1-메틸시클로펜틸, 2-메틸펜틸, n-헵틸, 2-헵틸, 3-헵틸, 4-헵틸, 시클로헵틸, 1-메틸시클로헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실, 시클로옥틸, 1-바이시클로[2.2.2]옥틸, 2-바이시클로[2.2.2]옥틸, 2-(2,6-디메틸)옥틸, 3-(3,7-디메틸)옥틸, 아다만틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 1,1-디메틸-n-헥스-1-일, 1,1-디메틸-n-헵트-1-일, 1,1-디메틸-n-옥트-1-일, 1,1-디메틸-n-데스-1-일, 1,1-디메틸-n-도데스-1-일, 1,1-디메틸-n-테트라데스-1-일, 1,1-디메틸-n-헥사데스-1-일, 1,1-디메틸-n-옥타데스-1-일, 1,1-디에틸-n-헥스-1-일, 1,1-디에틸-n-헵트-1-일, 1,1-디에틸-n-옥트-1-일, 1,1-디에틸-n-데스-1-일, 1,1-디에틸-n-도데스-1-일, 1,1-디에틸-n-테트라데스-1-일, 1,1-디에틸-n-헥사데스-1-일, 1,1-디에틸-n-옥타데스-1-일, 1-(n-프로필)시클로헥스-1-일, 1-(n-부틸)시클로헥스-1-일, 1-(n-헥실)시클로헥스-1-일, 1-(n-옥틸)시클로헥스-1-일 및 1-(n-데실)시클로헥스-1-일 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다.

알케닐 기는, 예를 들어, 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 시클로펜테닐, 헥세닐, 시클로헥세닐, 헵테닐, 시클로헵테닐, 옥테닐, 시클로옥테닐 또는 시클로옥타디에닐을 의미하는 것으로 이해된다. 알키닐 기는, 예를 들어, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐 또는 옥티닐을 의미하는 것으로 이해된다. C_1- 내지 C_{20}-알콕시 기는, 예를 들어, 메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, i-프로폭시, n-부톡시, i-부톡시, s-부톡시, t-부톡시 또는 2-메틸부톡시를 의미하는 것으로 이해된다.

[0041] 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5-40 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 또한 각각의 경우에 위에서 언급된 라디칼에 의해 치환될 수 있고, 이것은 임의의 원하는 위치를 통해 방향족 또는 헤테로방향족 시스템에 연결될 수 있음) 는, 예를 들어, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 벤즈안트라센, 페난트렌, 벤조페난트렌, 피렌, 크리센, 페릴렌, 플루오란텐, 벤조플루오란텐, 타프타센, 펜타센, 벤조피렌, 바이페닐, 바이페닐렌, 테르페닐, 테르페닐렌, 플루오렌, 스피로바이플루오렌, 디히드로페난트렌, 디히드로피렌, 테트라히드로피렌, 시스- 또는 트랜스-인데노플루오렌, 시스- 또는 트랜스-모노벤조인데노플루오렌, 시스- 또는 트랜스-디벤조인데노플루오렌, 트룩센, 이소트룩센, 스피로트룩센, 스피로이소트룩센, 푸란, 벤조푸란, 이소벤조푸란, 디벤조푸란, 티오펜, 벤조티오펜, 이소벤조티오펜, 디벤조티오펜, 피롤, 인돌, 이소인돌, 카르바졸, 인돌로카르바졸, 인데노카르바졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 페난트리딘, 벤조-5,6-퀴놀린, 벤조-6,7-퀴놀린, 벤조-7,8-퀴놀린, 페노티아진, 페녹사진, 피라졸, 인다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 나프티미다졸, 페난트리미다졸, 피리디미다졸, 피라지니미다졸, 퀴녹살린이미다졸, 옥사졸, 벤족사졸, 나프톡사졸, 안트록사졸, 페난트록사졸, 이속사졸, 1,2-티아졸, 1,3-티아졸, 벤조티아졸, 피리다진, 벤조피리다진, 피리미딘, 벤조피리미딘, 퀴녹살린, 1,5-디아자안트라센, 2,7-디아자피렌, 2,3-디아자피렌, 1,6-디아자피렌, 1,8-디아자피렌, 4,5-디아자피렌, 4,5,9,10-테트라아자페릴렌, 피라진, 페나진, 페녹사진, 페노티아진, 플루오루빈, 나프티리딘, 아자카르바졸, 벤조카르볼린, 페난트롤린, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 벤조트리아졸, 1,2,3-옥사디아졸, 1,2,4-옥사디아졸, 1,2,5-옥사디아졸, 1,3,4-옥사디아졸, 1,2,3-티아디아졸, 1,2,4-티아디아졸, 1,2,5-티아디아졸, 1,3,4-티아디아졸, 1,3,5-트리아진, 1,2,4-트리아진, 1,2,3-트리아진, 테트라졸, 1,2,4,5-테트라진, 1,2,3,4-테트라진, 1,2,3,5-테트라진, 퓨린, 프테리딘, 인돌리진 및 벤조티아디아졸에서 유래하는 기를 의미하는 것으로 이해된다.

[0042] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 단편 M 의 삼중항 에너지는 단편 $-[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 의 삼중항 에너지보다 0.1 eV 이하 더 높다. 이 단편은 $-[[Ar]_p-B]_m-R^B$ (q = 0 일 때) 또는 $-[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ (q = 1 내지 100 일 때) 에 해당한다.

[0043] 더욱 바람직하게는, 단편 M 의 삼중항 에너지는 단편 $-[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 의 삼중항 에너지와 동일하거나 또는 그보다 더 낮고, 더욱 바람직하게는 적어도 0.1 eV 더 낮다.

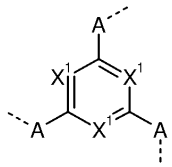
[0044] 본 발명의 맥락에서, 단편 M 의 삼중항 에너지는 M 의 구조를 갖지만 각각의 경우에 $-[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 치환기 대신에 수소 원자를 갖는 화합물의 삼중항 에너지를 의미하는 것으로 이해된다. 단편 $-[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 의 삼중항 에너지는 구조 $H-[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 를 갖는 화합물의 삼중항 에너지를 의미하는 것으로 이해된다. 삼중항 에너지는 하기의 실시예 부분에서 일반적 용어로 설명되어 있는 양자-화학적 계산에 의해 확인된다.

[0045] 바람직한 이리듐 착물 또는 백금 착물 M 의 설명이 이어진다. 위에서 기재된 바와 같이, 이들은 유기금속성 착물이다. 유기금속성 착물은 본 발명의 맥락에서 적어도 하나의 금속-탄소 결합을 갖는 착물이다.

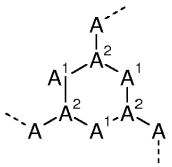
[0046] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 이리듐 착물 또는 백금 착물은 하전되지 않으며, 즉 전기적으로 중성이다.
이리듐 착물은 본원에서 바람직하게는 세 개의 두자리, 단일음이온성 리간드 또는 하나의 세발형, 여섯자리, 삼음이온성 리간드를 함유하고, 백금 착물은 두 개의 두자리, 단일음이온성 리간드 또는 하나의 네자리, 이음이온성 리간드를 함유한다.

[0047] 이리듐에 대한 리간드의 결합은 배위 결합 또는 공유 결합일 수 있거나, 또는 결합의 공유 분율이 리간드에 따라 다를 수 있다. 본 출원에서 리간드 또는 서브-리간드가 이리듐에 배위 또는 결합한다고 언급될 때, 이는 본 출원의 맥락에서 결합의 공유 분율과 상관 없이 이리듐에 대한 리간드 또는 서브-리간드의 임의의 종류의 결합을 언급한다.

[0048] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, M 은 이리듐 착물이다. 더욱 바람직하게는, 그것은, 이후에 기재되는 바와 같은, 세발형, 여섯자리 리간드를 갖는 이리듐 착물이다. 이 경우에, 세발형, 여섯자리 리간드는, 동일 또는 상이할 수 있고 이리듐 원자에 배위하는 세 개의 두자리 서브-리간드를 함유하며, 세 개의 두자리 서브-리간드는 하기 식 (3) 또는 식 (4) 의 가교를 통해 연결된다:



식 (3)



식 (4)

[0049]

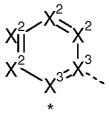
[0050] 식에서 점선 결합은 이 구조에 대한 두자리 서브-리간드의 결합을 나타내며, R, R^1 및 R^2 는 위에 제시된 정의를 갖고, 또한:

[0051] X^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 또는 N 이며;

[0052] A^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, $C(R)_2$ 또는 O 이며;

[0053] A^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR, P(=O), B 또는 SiR 이며, 단, A^2 = P(=O), B 또는 SiR 일 때, 기호 A^1 은 O 이고, 이 A^2 에 결합된 기호 A 는 -C(=O)-NR'- 또는 -C(=O)-O- 가 아니며;

[0054] A 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, -CR=CR-, -C(=O)-NR'-, -C(=O)-O-, $-CR_2-CR_2-$ 또는 하기 식 (5) 의 기이며:



식 (5)

[0055]

[0056] 식에서 점선 결합은 이 구조에 대한 두자리 서브-리간드의 결합의 위치를 나타내고, * 는 중심 시클릭 기, 즉 식 (3) 또는 (4) 에 명시적으로 포함된 기에 대한 식 (5) 의 단위체의 연결의 위치를 나타내며;

[0057] X^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 또는 N 이거나, 또는 두 개의 인접 X^2 기는 함께 NR, O 또는 S 이며, 그에 따라 5-원 고리를 형성하고, 나머지 X^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 또는 N 이거나; 또는 사이클 내의 X^3 기 중 하나가 N 일 때 두 개의 인접 X^2 기는 함께 CR 또는 N 이며, 그에 따라 5-원 고리를 형성하며; 단, 두 개 이하의 인접 X^2 기는 N 이며;

[0058] X^3 은 각각의 경우에 C 이거나, 또는 하나의 X^3 기는 N 이고 동일한 사이클 내의 다른 X^3 기는 C 이며; 단,

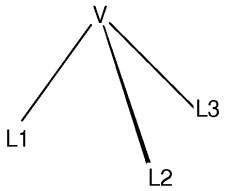
사이클 내의 X^3 기 중 하나가 N 일 때 두 개의 인접 X^2 기는 함께 CR 또는 N 이며;

[0059] R' 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있고, 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $Si(R^1)_2$ 로 대체될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 40 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 이며;

[0060] 이 때, 세 개의 두자리 서브-리간드는, 식 (3) 또는 (4) 의 가교에 의한 것 외에도, 또한 추가의 가교에 의해서 고리 닫혀서 크립테이트를 형성할 수 있다.

[0061] $-[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 기는 식 (3) 또는 (4) 의 기에서 또는 서브-리간드 중 하나에서 착물 M 에 연결될 수 있다.

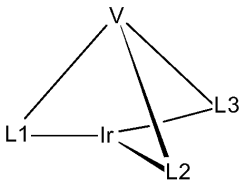
[0062] 여섯자리 세발형 리간드의 구조는 하기 식 (Lig) 에 의해 도식적 형태로 제시될 수 있다:



[0063] (Lig)

[0064] 식에서 V 는 식 (3) 또는 (4) 의 가교를 나타내고, L1, L2 및 L3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 각각 두자리 서브-리간드, 바람직하게는 단일음이온성 두자리 서브-리간드이다. "두자리" 는 착물 M 내의 특정 서브-리간드가 두 개의 배위 자리를 통해 이리듐에 배위 또는 결합한다는 것을 의미한다. "세발형" 은 리간드가 가교 V 또는 식 (3) 또는 (4) 의 가교에 결합된 3 개의 서브-리간드를 갖는다는 것을 의미한다. 리간드는 세 개의 두자리 서브-리간드를 가지므로, 전체적인 결과는 여섯자리 리간드, 즉 여섯 개의 배위 자리를 통해 이리듐에 배위 또는 결합하는 리간드이다. 표현 "두자리 서브-리간드" 은 본 출원의 맥락에서 이 단위체가 식 (3) 또는 (4) 의 가교가 존재하지 않은 경우의 두자리 리간드라는 것을 의미한다. 그러나, 이 두자리 리간드 내의 수소 원자의 형식적 추출 및 식 (3) 또는 (4) 의 가교의 부착의 결과로서, 그것은 별개의 리간드가 아니고 그에 따라 발생하는 여섯자리 리간드의 일부이고, 따라서 용어 "서브-리간드" 가 그에 대해 사용된다.

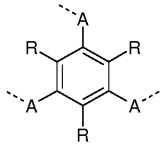
[0065] 이러한 식 (Lig) 의 리간드로 형성되는 이리듐 착물 M 은 따라서 하기 식에 의해 도식적으로 표현될 수 있다:

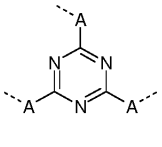


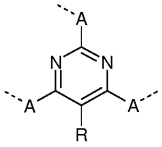
[0066] M

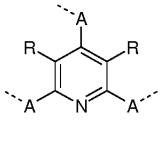
[0067] 식에서 V 는 식 (3) 또는 (4) 의 가교를 나타내고, L1, L2 및 L3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 각각 두자리 서브-리간드이다.

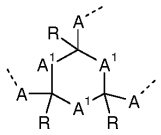
[0068] 이후 언급되는 것은 세 개의 두자리 서브-리간드를 연결하는 식 (3) 또는 (4) 의 가교의 바람직한 실시양태이다. 식 (3) 의 기의 적합한 실시양태는 하기 식 (6) 내지 (9) 의 구조이고, 식 (4) 의 기의 적합한 실시양태는 하기 식 (10) 내지 (14) 의 구조이다:

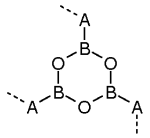
[0069]  식(6)

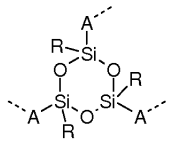
 식(7)

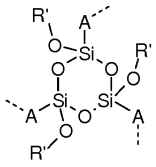
 식(8)

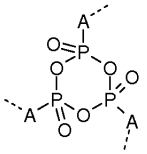
 식(9)

 식(10)

 식(11)

[0070]  식(12)

 식(13)

 식(14)

[0071] 식에서 기호는 위에서 제시된 정의를 갖는다.

[0072] 식 (6) 내지 (14) 에서 바람직한 R 라디칼은 다음과 같다:

[0073] R 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, OR^1, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (이들 각각은 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 이며;

[0074] R^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, OR^2, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (이들 각각은 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 둘 이상의 인접 R^1 라디칼은 함께 고리계를 형성할 수 있으며;

[0075] R^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 지방족, 방향족 및/또는 헤테로방향족 유기 라디칼 (여기에서 하나 이상의 수소 원자는 또한 F 로 대체될 수 있음) 이다.

[0076] 식 (6) 내지 (14) 에서 특히 바람직한 R 라디칼은 다음과 같다:

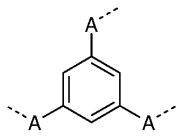
[0077] R 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (이들 각각은 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 6 내지 12 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 이며;

[0078] R^1 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, CN, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (이들 각각은 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 6 내지 12 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 둘 이상의 인접 R^1 라디칼은 함께 고리계를 형성할 수 있으며;

[0079] R^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F 또는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 또는 방

향족 히드로카르빌 라디칼이다.

[0080] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 식 (3) 의 기에서의 모든 X^1 기는 CR 이고, 따라서 식 (3) 의 중심 삼가 사이클은 벤젠이다. 더욱 바람직하게는, 모든 X^1 기는 CH 이다. 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 모든 X^1 기는 질소 원자이고, 따라서 식 (3) 의 중심 삼가 사이클은 트리아진이다. 식 (3) 의 바람직한 실시양태는 따라서 위에 명시된 식 (6) 및 (7) 의 구조이다. 더욱 바람직하게는, 식 (6) 의 구조는 하기 식 (6') 의 구조이다:

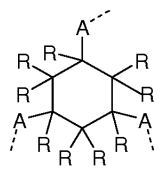


식(6')

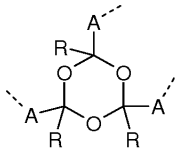
[0081]

[0082] 식에서 기호는 위에서 제시된 정의를 갖는다.

[0083] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 식 (4) 의 기에서의 모든 A^2 기는 CR 이다. 더욱 바람직하게는, 모든 A^2 기는 CH 이다. 식 (4) 의 바람직한 실시양태는 따라서 위에 명시된 식 (10) 의 구조이다. 더욱 바람직하게는, 식 (10) 의 구조는 하기 식 (10') 또는 (10") 의 구조이다:



식(10')

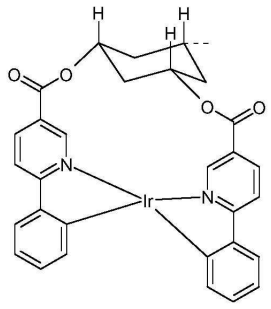


식(10")

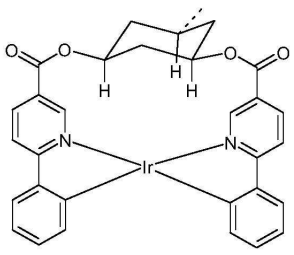
[0084]

[0085] 식에서 기호는 위에서 제시된 정의를 갖고, R 은 바람직하게는 H 임. 본원에서 특히 바람직한 것은 식 (10') 기의 기이다.

[0086] A^2 가 CR 일 때, 특히 모든 A^2 가 CR 일 때, 매우 특히, 또한, A^1 중 0, 1, 2 또는 3 개, 특히 3 개가 CR_2 일 때, A^2 상의 R 라디칼은 입체배치에 따라 상이한 위치를 가질 수 있다. 본원에서 바람직한 것은 작은 R 라디칼 예컨대 H 또는 D 이다. 바람직하게는 그들은 모두 금속으로부터 멀어지게 지향되거나 (에피컬 (apical)) 또는 모두 금속을 향해 내부로 지향된다 (엔도헤드럴 (endohedral)). 이것은 이후에 에스테르 가교를 갖는 착물의 예에 의해 도시된다. 이것은 어떻게 가교가 배향되는지, 즉 에스테르/아미드 가교의 카르보닐 기 또는 이민 가교의 질소 원자가 시클로헥산 고리에 또는 두자리 서브-리간드의 방향족 시스템에 결합되는지 여부에 상관 없이 오르토-아릴렌, 오르토-헤테로아릴렌, 1,2-올레핀, 이민 및 아미드 가교에도 동일하게 마찬가지이다.



에피컬

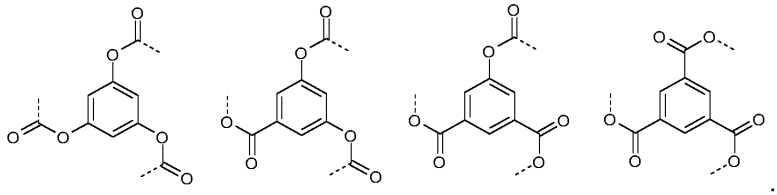


엔도헤드럴

[0087]

[0088] 명확성을 위해, 세번째 서브-리간드는 제시되지 않고, 단지 점선 결합에 의해 표시된다. 그러므로 바람직한 것은 두 개의 입체배치 중 적어도 하나를 취할 수 있는 착물이다. 이들은 모든 세 개의 A 기가 중심 고리 상에 적도방향으로 배열되는 착물이다.

[0089] 식 (3) 및 (4) 및 (6) 내지 (14) 의 구조에 존재하는 바람직한 A 기의 설명이 이어진다. A 기는 각각의 경우에 동일 또는 상이할 수 있고, 알케닐 기, 아미드 기, 에스테르 기 또는 식 (5) 의 오르토-결합된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기일 수 있다. A 가 알케닐 기일 때, 그것은 시스-결합된 알케닐 기이다. 비대칭적 A 기의 경우에, 기의 임의의 배향이 가능하다. 이는 이후에 A = -C(=O)-O- 의 예에 의해 도식적으로 제시된다. 이는 A 의 하기 가능한 배향을 초래하며, 이들 모두는 본 발명에 포함된다:

[0090]  .

[0091] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, A 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하며, 더욱 바람직하게는 동일하고, -C(=O)-O-, -C(=O)-NR'- 및 식 (5) 의 기로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 추가로 바람직하게는, 두 개의 A 기는 동일하고 또한 동일한 치환을 갖고, 세번째 A 기는 첫번째 두 개의 A 기와 상이하거나, 또는 모든 세 개의 A 기는 동일하고 또한 동일한 치환을 갖는다. 식 (3) 및 (4) 및 바람직한 실시양태에서 세 개의 A 기의 바람직한 조합은 다음과 같다:

[0092]

A	A	A
식 (5)	식 (5)	식 (5)
-C(=O)-O-	-C(=O)-O-	-C(=O)-O-
-C(=O)-O-	-C(=O)-O-	식 (5)
-C(=O)-O-	식 (5)	식 (5)
–C(=O)-NR‘-	–C(=O)-NR‘-	–C(=O)-NR‘-
–C(=O)-NR‘-	–C(=O)-NR‘-	식 (5)
–C(=O)-NR‘-	식 (5)	식 (5)

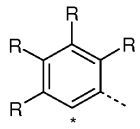
[0093] 특히 본원에서 바람직한 것은 모든 세 개의 A 기호가 각각 식 (5) 의 기인 구조이다.

[0094] A 가 -C(=O)-NR'- 일 때, R' 는 바람직하게는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 이다. 더욱 바람직하게는, R' 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 6 내지 12 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않음) 이다.

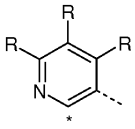
[0095] 식 (5) 의 기의 바람직한 실시양태가 이후에 기재된다. 식 (5) 의 기는 헤테로방향족 5-원 고리 또는 방향족 또는 헤테로방향족 6-원 고리를 나타낼 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 식 (5) 의 기는 2 개 이하의 헤테로원자, 더욱 바람직하게는 1 개 이하의 헤테로원자를 방향족 또는 헤테로방향족 단위체에 함유한다. 이는 이 기에 결합된 임의의 치환기가 또한 헤테로원자를 함유할 수 없다는 것을 의미하지 않는다.

또한, 이 정의는 치환기에 의한 고리의 형성이 융합된 방향족 또는 헤테로방향족 구조, 예를 들어 나프탈렌, 벤즈이미다졸 등을 발생시킬 수 없다는 것을 의미하지 않는다.

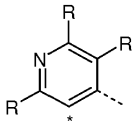
[0096] 식 (5) 에서의 X^3 기 둘 모두가 탄소 원자일 때, 식 (5) 의 기의 바람직한 실시양태는 하기 식 (15) 내지 (31) 의 구조이고, 한 개의 X^3 기가 탄소 원자이고 동일한 사이클 내의 다른 X^3 기가 질소 원자일 때, 식 (4) 의 기의 바람직한 실시양태는 하기 식 (32) 내지 (39) 의 구조이다:



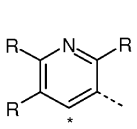
식 (15)



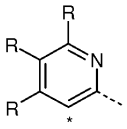
식 (16)



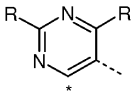
식 (17)



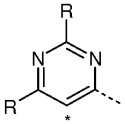
식 (18)



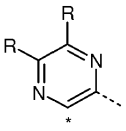
식 (19)



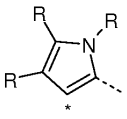
식 (20)



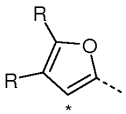
식 (21)



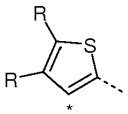
식 (22)



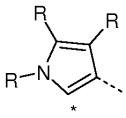
식 (23)



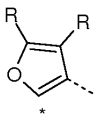
식 (24)



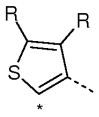
식 (25)



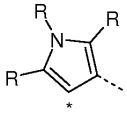
식 (26)



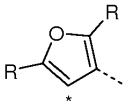
식 (27)



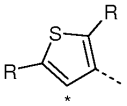
식 (28)



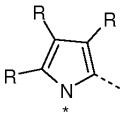
식 (29)



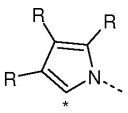
식 (30)



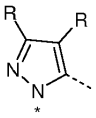
식 (31)



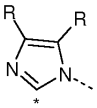
식 (32)



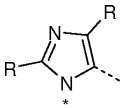
식 (33)



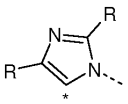
식 (34)



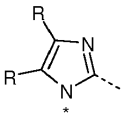
식 (35)



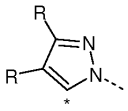
식 (36)



식 (37)



식 (38)



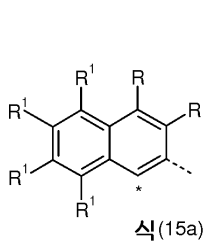
식 (39)

[0097]

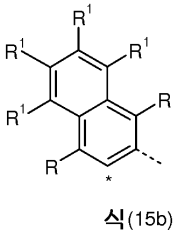
[0098] 식에서 기호는 위에서 제시된 정의를 갖는다.

[0099] 특히 바람직한 것은 위에 명시된 식 (15) 내지 (19) 의 6-원 방향족 고리 및 헤테로방향족 고리이다. 매우 특히 바람직한 것은 오르토-페닐렌, 즉 위에서 언급된 식 (15) 의 기이다. 바람직하게는, 모든 R 이 H 이다.

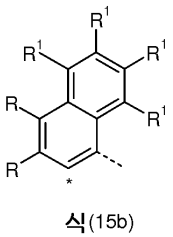
[0100] 이 때, 또한 인접 R 치환기가 함께 고리계를 형성하는 것이 가능하며, 그에 따라 융합된 아릴 및 헤테로아릴기, 예를 들어 나프탈렌, 퀴놀린, 벤즈이미다졸, 카르바졸, 디벤조푸란 또는 디벤조티오펜을 포함하는 융합된 구조를 형성하는 것이 가능하다. 그러한 고리 형성은 위에서 언급된 식 (15) 의 기에서 아래에서 도식적으로 제시되며, 이는, 예를 들어, 하기 식 (15a) 내지 (15j) 의 기를 초래할 수 있다:



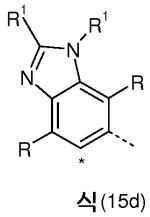
식(15a)



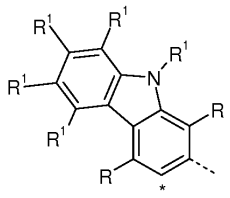
식(15b)



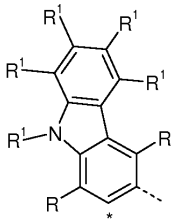
식(15b)



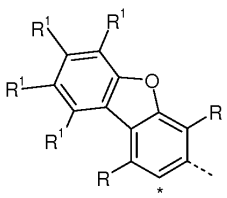
식(15d)



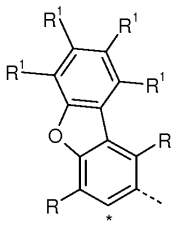
식(15e)



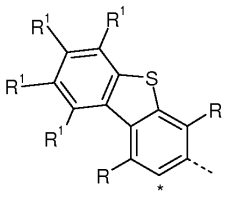
식(15f)



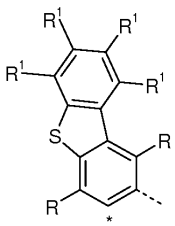
식(15g)



식(15h)



식(15i)



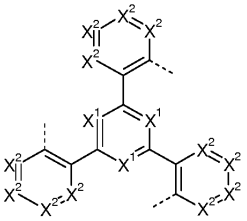
식(15j)

[0101]

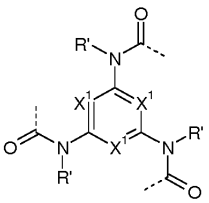
[0102] 식에서 기호는 위에서 제시된 정의를 갖는다.

[0103] 일반적으로, 융합되는 기는 식 (5) 의 단위체 내의 임의의 위치에 융합될 수 있으며, 이는 식 (15a) 내지 (15c) 의 융합된 벤조 기에 의해 보여진다. 식 (15d) 내지 (15j) 에서 식 (5) 의 단위체에 융합된 기는 그러므로 또한 식 (5) 의 단위체 내의 다른 위치에 또한 융합될 수 있다.

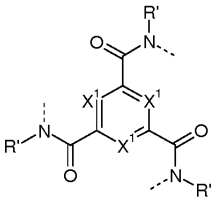
[0104] 식 (3) 의 기는 더욱 바람직하게는 하기 식 (3a) 내지 (3m) 에 의해 나타낼 수 있고, 식 (4) 의 기는 더욱 바람직하게는 하기 식 (4a) 내지 (4m) 에 의해 나타낼 수 있다:



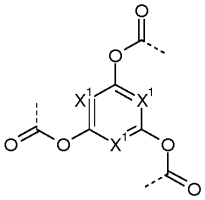
식(3a)



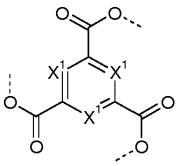
식(3b)



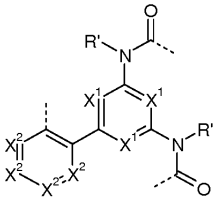
식(3c)



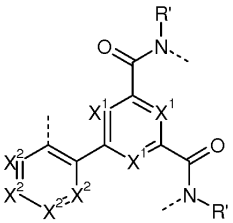
식(3d)



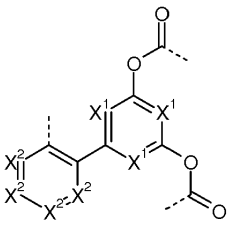
식(3e)



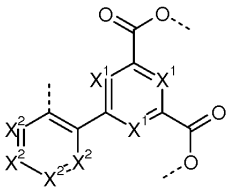
식(3f)



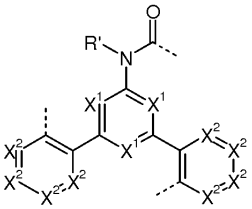
식(3g)



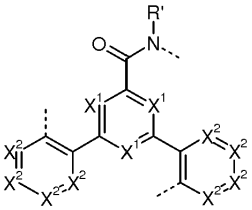
식(3h)



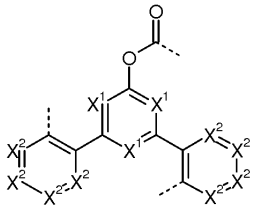
식(3i)



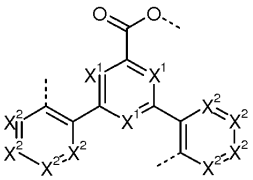
식(3j)



식(3k)

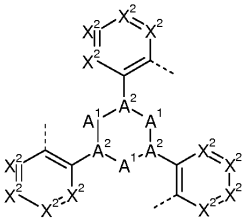


식(3l)

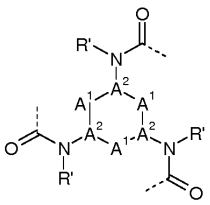


식(3m)

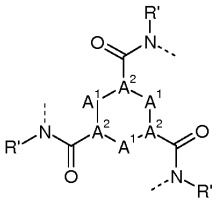
[0105]



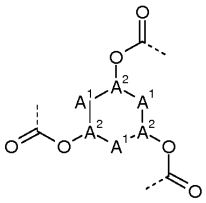
식(4a)



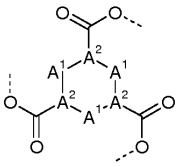
식(4b)



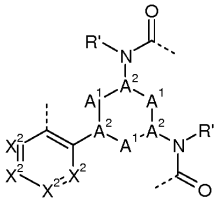
식(4c)



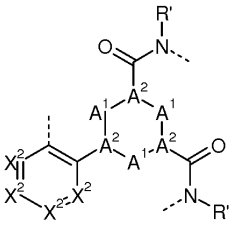
식(4d)



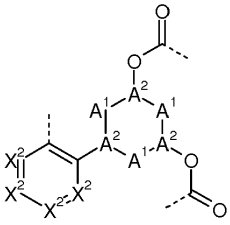
식(4e)



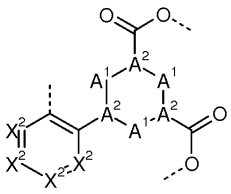
식(4f)



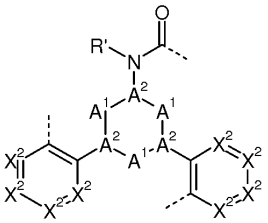
식(4g)



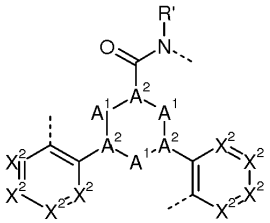
식(4h)



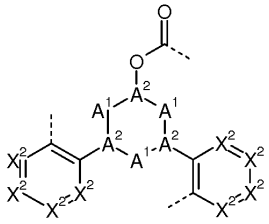
식(4i)



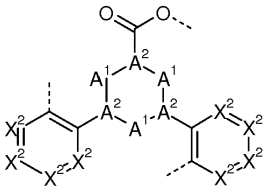
식(4j)



식(4k)



식(4l)

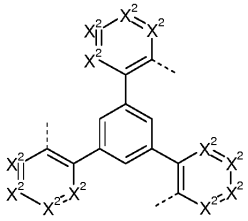


식(4m)

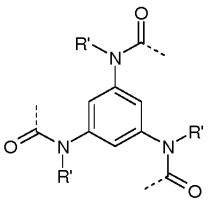
[0106]

[0107] 식에서 기호는 위에서 제시된 정의를 갖는다. 바람직하게는, X^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 이다.

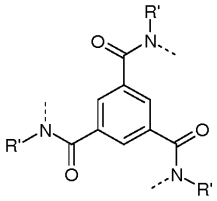
[0108] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 식 (3a) 내지 (3m) 의 기는 식 (6a') 내지 (6m') 의 기로부터 선택되고, 식 (4a) 내지 (4m) 의 기는 식 (10a') 내지 (10m') 의 기로부터 선택된다:



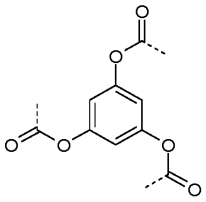
식(6a')



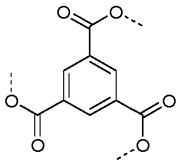
식(6b')



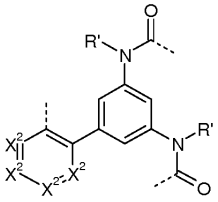
식(6c')



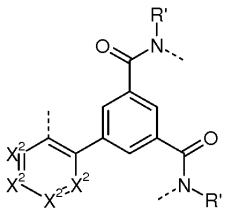
식(6d')



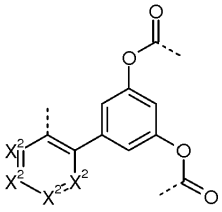
식(6e')



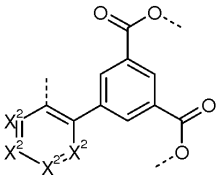
식(6f')



식(6g')

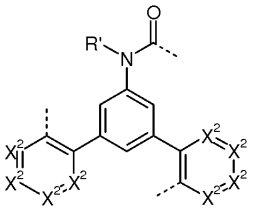


식(6h')

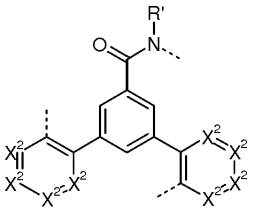


식(6i')

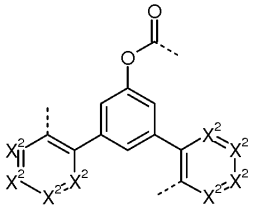
[0109]



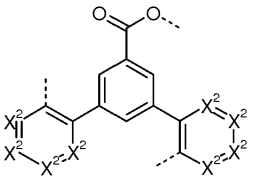
식(6j')



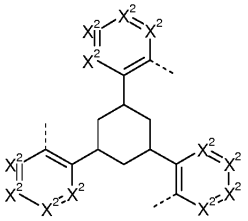
식(6k')



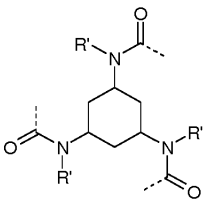
식(6l')



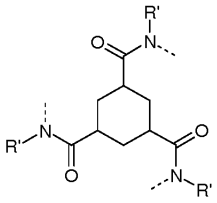
식(6m')



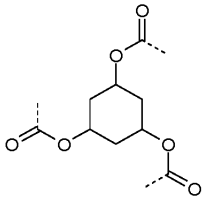
식(10a')



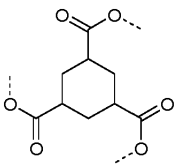
식(10b')



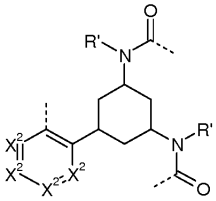
식(10c')



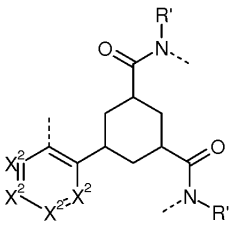
식(10d')



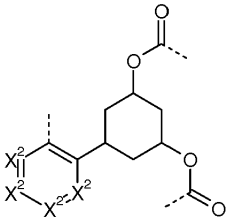
식(10e')



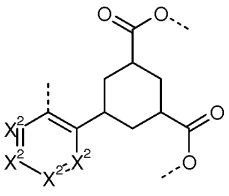
식(10f')



식(10g')

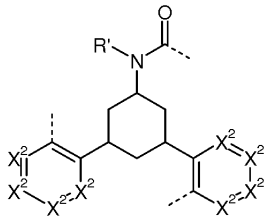


식(10h')

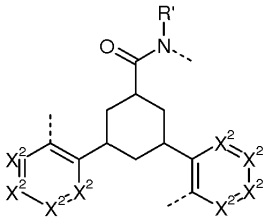


식(10i')

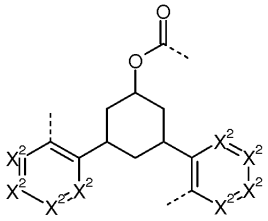
[0110]



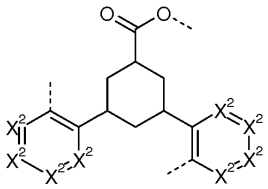
식(10j')



식(10k')



식(10l')

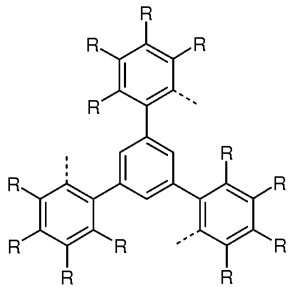


식(10m')

[0111]

[0112] 식에서 기호는 위에서 제시된 정의를 갖는다. 바람직하게는, X^2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR, 특히 CH 이다.

[0113] 식 (3) 의 기의 특히 바람직한 실시양태는 하기 식 (6a") 의 기이다:

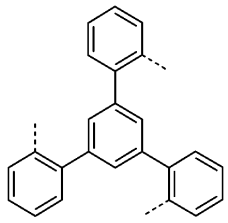


식(6a")

[0114]

[0115] 식에서 기호는 위에서 제시된 정의를 갖는다.

[0116] 더욱 바람직하게는, 위에서 언급된 식에서 R 기는 동일 또는 상이하고, H, D 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다. 가장 바람직하게는, R = H 이다. 따라서 매우 특히 바람직한 것은 하기 식 (6a"') 의 구조이다:



식(6a"')

[0117]

[0118] 식에서 기호는 위에서 제시된 정의를 갖는다.

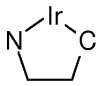
[0119] M 에서 식 (3) 또는 (4) 또는 위에서 언급된 바람직한 실시양태의 가교로 연결되는 두자리 서브-리간드의 설명이 이어진다.

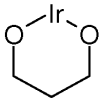
[0120] 세 개의 두자리 서브-리간드는 동일 또는 상이할 수 있고, 바람직하게는 단일음이온성이다. 두자리 서브-리간드가 동일할 때, 그들은 바람직하게는 또한 동일한 치환을 갖는다. 선택된 모든 세 개의 두자리 서브-리간드가 동일할 때, 식 (3) 또는 (4) 의 단위체가 또한 리간드의 합성의 면에서 유리한 C_3 대칭을 가질 때 이는 C_3-대칭적 이리듐 착물을 초래한다. 세 개의 두자리 서브-리간드를 상이하게 선택하거나 또는 두 개의 동일

한 서브-리간드 및 상이한 세번째 서브-리간드를 선택하여, 그에 따라 C_1-대칭적 금속 착물을 초래하는 것이 또한 유리할 수 있으며, 그 이유는 이것이 리간드의 더 큰 가능한 변화를 허용하여, 착물의 요망되는 특성, 예를 들어 HOMO 및 LUMO 위치 또는 방사 색이 더욱 용이하게 변화될 수 있기 때문이다. 더욱이, 긴 지방족 또는 방향족 용해도-부여 기를 부착할 필요 없이 착물의 용해도가 따라서 또한 개선될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 세 개의 두자리 서브-리간드가 동일하게 선택되거나 또는 두자리 서브-리간드 중 두 개가 동일하게 선택되고 세번째 두자리 서브-리간드가 첫번째 두 개의 두자리 서브-리간드와 상이하다.

[0121] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 두자리 서브-리간드의 배위하는 원자는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, C, N, P, O, S 및/또는 B, 더욱 바람직하게는 C, N 및/또는 O, 가장 바람직하게는 C 및/또는 N 로부터 선택된다. 두자리 서브-리간드는 바람직하게는 하나의 탄소 원자 및 하나의 질소 원자 또는 두 개의 탄소 원자 또는 두 개의 질소 원자 또는 두 개의 산소 원자 또는 하나의 산소 원자 및 하나의 질소 원자를 배위하는 원자로서 갖는다. 이 경우에, 세 개의 서브-리간드 각각의 배위하는 원자는 동일할 수 있거나, 또는 그들은 상이할 수 있다. 바람직하게는, 두자리 서브-리간드 중 적어도 하나는 하나의 탄소 원자 및 하나의 질소 원자 또는 두 개의 탄소 원자, 특히 하나의 탄소 원자 및 하나의 질소 원자를 배위하는 원자로서 갖는다. 더욱 바람직하게는 두자리 서브-리간드 중 적어도 두 개, 가장 바람직하게는 모든 세 개의 두자리 서브-리간드는 하나의 탄소 원자 및 하나의 질소 원자 또는 두 개의 탄소 원자, 특히 하나의 탄소 원자 및 하나의 질소 원자를 배위하는 원자로서 갖는다. 따라서 특히 바람직한 것은 모든 세 개의 두자리 서브-리간드가 오르토-금속화된, 즉 적어도 하나의 이리듐-탄소 결합이 존재하는 이리듐과의 메탈라사이클을 형성하는 이리듐 착물이다.

[0122] 이리듐 및 두자리 서브-리간드로부터 형성되는 메탈라사이클이 5-원 고리일 때가 추가로 바람직하며, 배위하는 원자가 C 및 N, N 및 N, 또는 N 및 O 일 때가 특히 바람직하다. 배위하는 원자가 O 일 때, 6-원 메탈라시클릭 고리가 또한 바람직할 수 있다. 이는 이후에 도식적으로 제시된다:

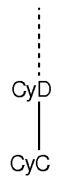


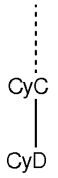


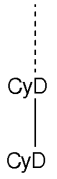
[0123] **5-원 고리** **6-원 고리**

[0124] 식에서 N 은 배위하는 질소 원자이고, C 는 배위하는 탄소 원자이고, O 는 배위하는 산소 원자이고, 제시된 탄소 원자는 두자리 리간드의 원자이다.

[0125] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 두자리 서브-리간드 중 적어도 하나, 더욱 바람직하게는 두자리 서브-리간드 중 적어도 두 개, 가장 바람직하게는 모든 세 개의 두자리 서브-리간드는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 하기 식 (L-1), (L-2) 및 (L-3) 의 구조로부터 선택된다:







[0126] **식** (L-1) **식** (L-2) **식** (L-3)

[0127] 식에서 점선 결합은 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 대한 서브-리간드의 결합을 나타내고, 사용된 다른 기호는 다음과 같다:

[0128] CyC 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 치환된 또는 치환되지 않은 아릴 또는 헤테로아릴 기 (이는 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 이들 각각은 탄소 원자를 통해 금속에 배위하고, 이는 각각의 경우에 공유 결합을 통해 CyD 에 결합됨) 이며;

[0129] CyD 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 치환된 또는 치환되지 않은 헤테로아릴 기 (이는 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 질소 원자를 통해 또는 카르벤 탄소 원자를 통해 금속에 배위하고, 이는 공유 결합을 통해 CyC 에 결합됨) 이며;

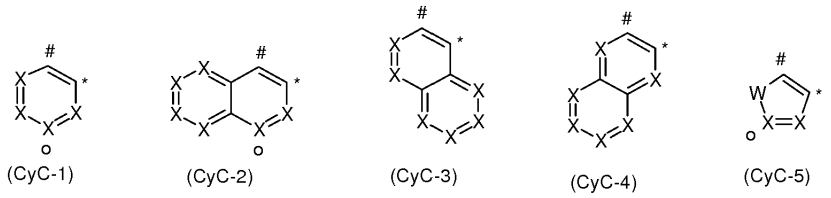
[0130] 이 때, 임의적 치환기 중 둘 이상은 함께 고리계를 형성할 수 있으며; 또한, 임의적 라디칼은 바람직하게는 위에서 언급된 R 라디칼로부터 선택된다.

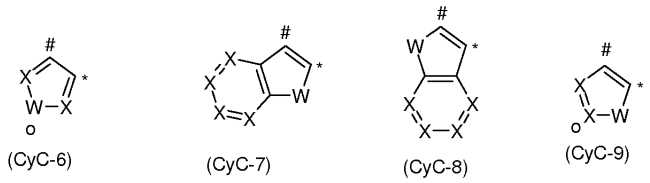
[0131] 이 때, 식 (L-1) 및 (L-2) 의 서브-리간드에서의 CyD 는 바람직하게는 하전되지 않은 질소 원자를 통해 또는 카르벤 탄소 원자를 통해, 특히 하전되지 않은 질소 원자를 통해 배위한다. 추가로 바람직하게는, 식 (L-3) 의 리간드에서의 두 개의 CyD 기 중 하나는 하전되지 않은 질소 원자를 통해 배위하고, 두 개의 CyD 기 중 다른 하나는 음이온성 질소 원자를 통해 배위한다. 추가로 바람직하게는, 식 (L-1) 및 (L-2) 의 서브-리간드에서의 CyC 는 음이온성 탄소 원자를 통해 배위한다.

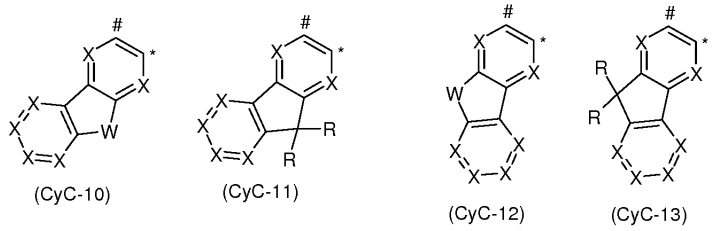
[0132] 치환기 중 둘 이상, 특히 둘 이상의 R 라디칼이 함께 고리계를 형성할 때, 인접 탄소 원자에 직접 결합된 치환기로부터 고리계가 형성되는 것이 가능하다. 또한, 식 (L-1) 및 (L-2) 에서 CyC 및 CyD 상의 치환기 또는 식 (L-3) 에서 두 개의 CyD 기 상의 치환기가 함께 고리를 형성하는 것이 또한 가능하며, 그 결과 CyC 및 CyD 또는 두 개의 CyD 기가 또한 함께 두자리 리간드로서 단일 융합된 아릴 또는 헤테로아릴 기를 형성할 수 있다.

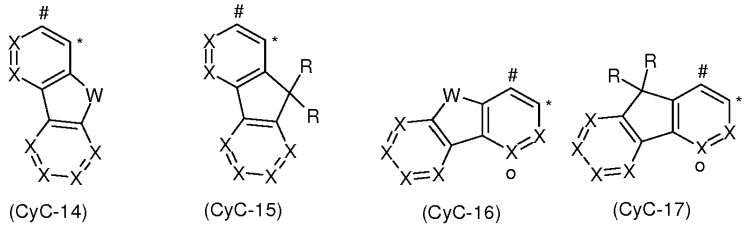
[0133] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, CyC 는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는, 더욱 바람직하게는 6 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는, 가장 바람직하게는 6 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 특히 페닐 (이는 탄소 원자를 통해 금속에 배위하고, 이는 하나 이상의 R 라디칼로 치환될 수 있고, 이는 공유 결합을 통해 CyD 에 결합됨) 이다.

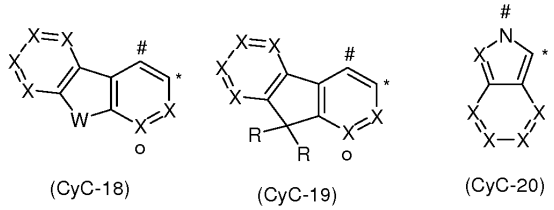
[0134] CyC 기의 바람직한 실시양태는 하기 식 (CyC-1) 내지 (CyC-20) 의 구조이다:


(CyC-1) (CyC-2) (CyC-3) (CyC-4) (CyC-5)


(CyC-6) (CyC-7) (CyC-8) (CyC-9)

[0135]

(CyC-10) (CyC-11) (CyC-12) (CyC-13)


(CyC-14) (CyC-15) (CyC-16) (CyC-17)


(CyC-18) (CyC-19) (CyC-20)

[0136]

[0137] 식에서 CyC 는 각각의 경우에 # 로 표시된 위치에서 CyD 에 결합하고, * 로 표시된 위치에서 금속에 배위하고, R 은 위에 제시된 정의를 갖고, 사용된 추가의 기호는 다음과 같다:

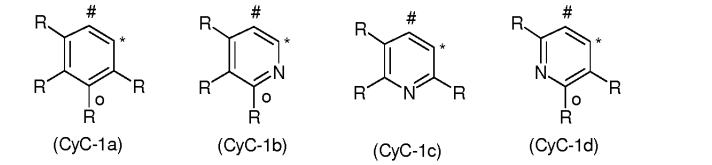
[0138] X 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 또는 N 이며, 단, 사이클 당 2 개 이하의 기호 X 는 N 이며;

[0139] W 는 NR, O 또는 S 이며;

[0140] 단, 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태가 CyC 에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고, 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태는 이러한 탄소 원자에 결합되고, 부가적으로 단, Ar 기가 CyC 에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다. CyC 기가 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 결합될 때, 결합은 바람직하게는 위에 제시된 식에서 "o" 로 표시된 위치를 통해 일어나고, 따라서 그 경우에 "o" 로 표시된 기호 X 는 바람직하게는 C 이다. "o" 로 표시된 임의의 기호 X 를 함유하지 않는 위에서 제시된 구조는 바람직하게는 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 직접 결합되지 않으며, 이는 가교에 대한 그러한 결합이 입체적인 이유로 유리하지 않기 때문이다.

[0141] 바람직하게는 CyC 에서 하나 이하의 기호 X 는 N 이고, 더욱 바람직하게는 모든 기호 X 는 CR 이며, 단, 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태가 CyC 에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태는 이러한 탄소 원자에 결합되고, Ar 기가 CyC 에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

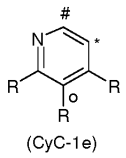
[0142] 특히 바람직한 CyC 기는 하기 식 (CyC-1a) 내지 (CyC-20a) 의 기이다:

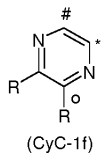

(CyC-1a)

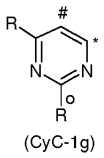
(CyC-1b)

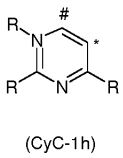
(CyC-1c)

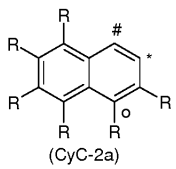
(CyC-1d)

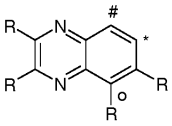

(CyC-1e)

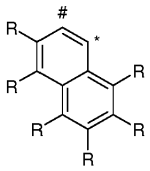

(CyC-1f)

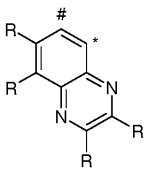

(CyC-1g)

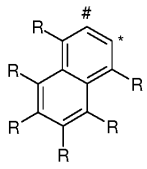

(CyC-1h)

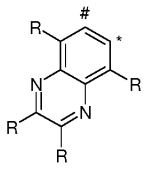

(CyC-2a)

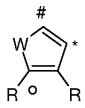

(CyC-2b)

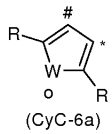

(CyC-3a)

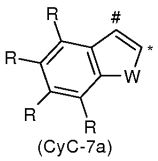

(CyC-3b)

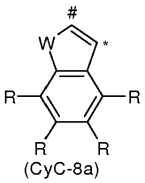

(CyC-4a)

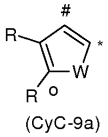

(CyC-4b)


(CyC-5a)

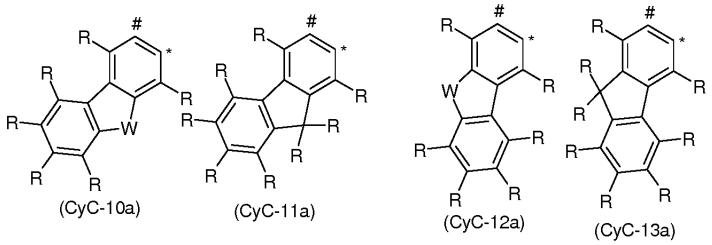

(CyC-6a)

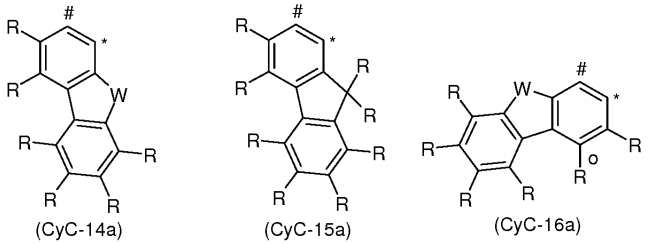

(CyC-7a)

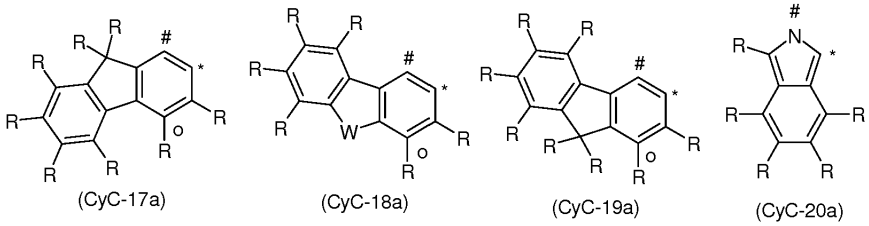

(CyC-8a)


(CyC-9a)

[0143]


(CyC-10a) (CyC-11a) (CyC-12a) (CyC-13a)


(CyC-14a) (CyC-15a) (CyC-16a)


(CyC-17a) (CyC-18a) (CyC-19a) (CyC-20a)

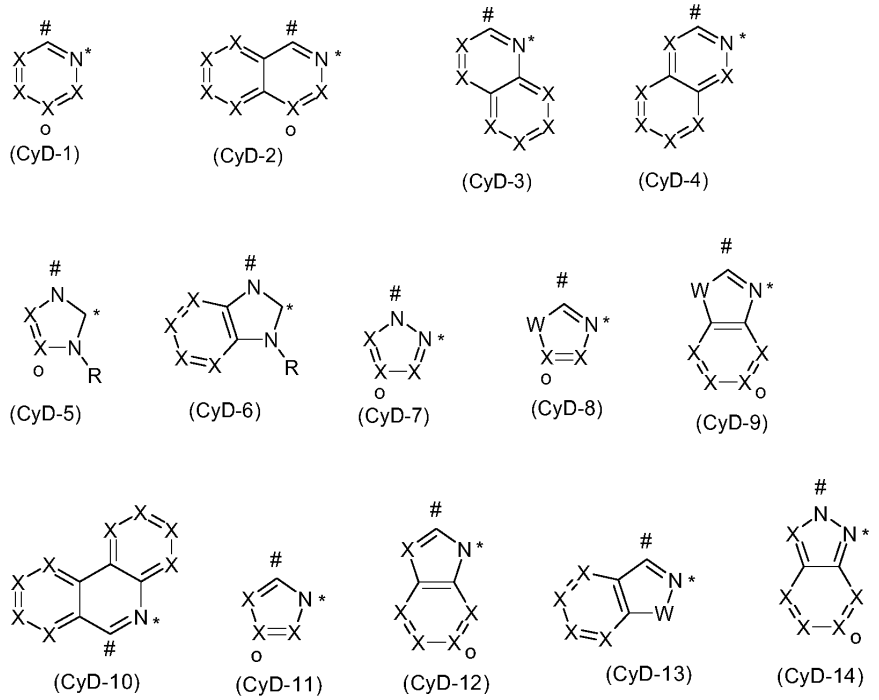
[0144]

[0145] 식에서 기호는 위에 제시된 정의를 갖고, 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태가 CyC 에 결합될 때, 하나의 R 라디칼은 존재하지 않고 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태는 상응하는 탄소 원자에 결합되고, 부가적으로 단, Ar 기가 CyC 에 결합될 때, 하나의 R 라디칼은 존재하지 않고 Ar 기는 상응하는 탄소 원자에 결합된다. CyC 기가 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 결합될 때, 결합은 바람직하게는 위에 제시된 식에서 "o" 로 표시된 위치를 통해 일어나고, 따라서 그 경우에 이러한 위치에서 R 라디칼은 바람직하게는 부재한다. "o" 로 표시된 임의의 탄소 원자를 함유하지 않는 위에서 제시된 구조는 바람직하게는 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 직접 결합되지 않는다.

[0146] (CyC-1) 내지 (CyC-20) 기 중에서 바람직한 기는 (CyC-1), (CyC-3), (CyC-8), (CyC-10), (CyC-12), (CyC-13) 및 (CyC-16) 기이고, 특히 바람직한 것은 (CyC-1a), (CyC-3a), (CyC-8a), (CyC-10a), (CyC-12a), (CyC-13a) 및 (CyC-16a) 기이다.

[0147] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, CyD 는 5 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는, 더욱 바람직하게는 6 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로아릴 기 (이는 하전되지 않은 질소 원자를 통해 또는 카르벤 탄소 원자를 통해 금속에 배위하고, 이는 하나 이상의 R 라디칼로 치환될 수 있고, 이는 공유 결합을 통해 CyC 에 결합함) 이다.

[0148] CyD 기의 바람직한 실시양태는 하기 식 (CyD-1) 내지 (CyD-14) 의 구조이다:



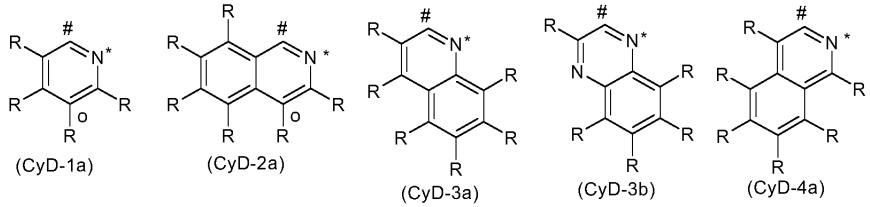
[0149]

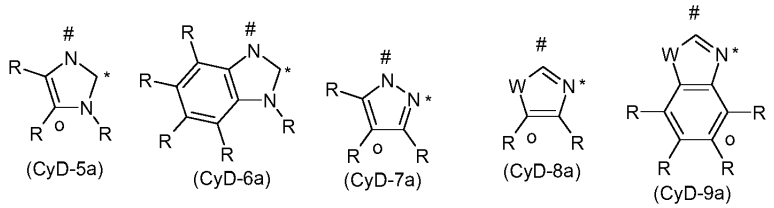
[0150] 식에서 CyD 기는 각각의 경우에 # 로 표시된 위치에서 CyC 에 결합하고, * 로 표시된 위치에서 금속에 배위하고, X, W 및 R 은 위에 제시된 정의를 가지며, 단, 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태가 CyD 에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태는 이러한 탄소 원자에 결합되고, 부가적으로 단, Ar 기가 CyD 에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다. CyD 기가 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 결합될 때, 결합은 바람직하게는 위에 제시된 식에서 "o" 로 표시된 위치를 통해 일어나고, 따라서 그 경우에 "o" 로 표시된 기호 X 는 바람직하게는 C 이다. "o" 로 표시된 임의의 기호 X 를 함유하지 않는 위에서 제시된 구조는 바람직하게는 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 직접 결합되지 않으며, 이는 가교에 대한 그러한 결합이 입체적인 이유로 유리하지 않기 때문이다.

[0151] 이 경우에, (CyD-1) 내지 (CyD-4), (CyD-7) 내지 (CyD-10), (CyD-13) 및 (CyD-14) 기는 하전되지 않은 질소 원자를 통해, (CyD-5) 및 (CyD-6) 기는 카르벤 탄소 원자를 통해 및 (CyD-11) 및 (CyD-12) 기는 음이온성 질소 원자를 통해 금속에 배위한다.

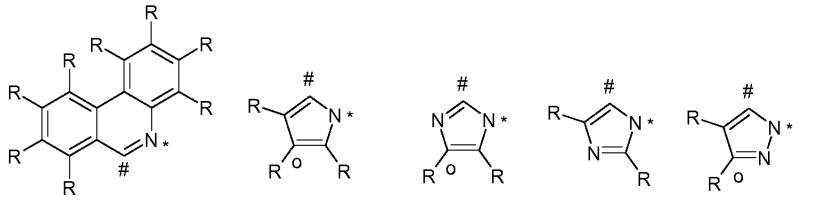
[0152] 바람직하게는 CyD 에서 하나 이하의 기호 X 는 N 이고, 더욱 바람직하게는 모든 기호 X 는 CR 이며, 단, 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태가 CyD 에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태는 이러한 탄소 원자에 결합된다. 또한, Ar 기가 CyD 에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

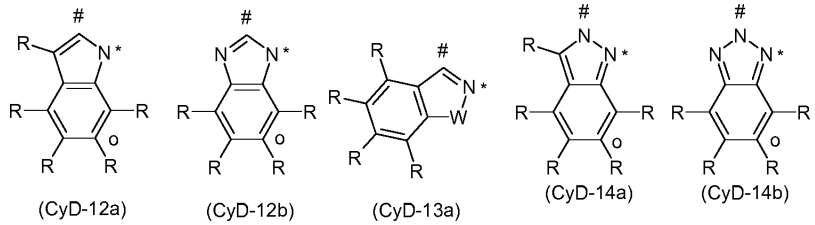
[0153] 특히 바람직한 CyD 기는 하기 식 (CyD-1a) 내지 (CyD-14b) 의 기이다:





[0154]





[0155]

[0156] 식에서 사용된 기호는 위에 제시된 정의를 갖고, 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태가 CyD 에 결합될 때, 하나의 R 라디칼은 존재하지 않고 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태는 상응하는 탄소 원자에 결합되고, 부가적으로 단, Ar 기가 CyD 에 결합될 때, 하나의 R 라디칼은 존재하지 않고 Ar 기는 상응하는 탄소 원자에 결합된다. CyD 기가 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 결합될 때, 결합은 바람직하게는 위에 제시된 식에서 "o" 로 표시된 위치를 통해 일어나고, 따라서 그 경우에 이러한 위치에서 R 라디칼은 바람직하게는 부재한다. "o" 로 표시된 임의의 탄소 원자를 함유하지 않는 위에서 제시된 구조는 바람직하게는 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 직접 결합되지 않는다. 또한, Ar 기가 CyD 에 결합될 때, 하나의 위치는 R 라디칼로 치환되지 않고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

[0157] (CyD-1) 내지 (CyD-14) 기 중에서 바람직한 기는 (CyD-1), (CyD-2), (CyD-3), (CyD-4), (CyD-5) 및 (CyD-6) 기, 특히 (CyD-1), (CyD-2) 및 (CyD-3) 이고, 특히 바람직한 것은 (CyD-1a), (CyD-2a), (CyD-3a), (CyD-4a), (CyD-5a) 및 (CyD-6a) 기, 특히 (CyD-1a), (CyD-2a) 및 (CyD-3a) 이다.

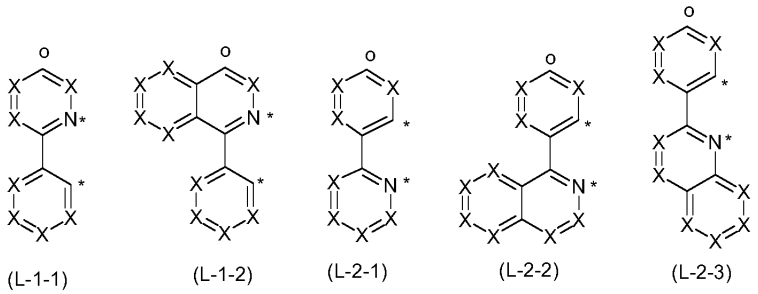
[0158] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, CyC 는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, 이 때 CyD 는 5 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로아릴 기이다. 더욱 바람직하게는, CyC 는 6 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, 이 때 CyD 는 5 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로아릴 기이다. 가장 바람직하게는, CyC 는 6 개의 방향족 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기, 특히 페닐이고, CyD 는 6 내지 10 개의 방향족 고리 원자를 갖는 헤테로아릴 기이다. 이 때, CyC 및 CyD 는 하나 이상의 R 라디칼로 치환될 수 있다.

[0159] 위에서 언급된 바람직한 (CyC-1) 내지 (CyC-20) 및 (CyD-1) 내지 (CyD-14) 기는 식 (L-1) 및 (L-2) 의 서브-리간드에서 원하는 대로 서로와 조합될 수 있으며, 단, CyC 또는 CyD 기 중 적어도 하나는 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 대한 적합한 부착 자리를 가지며, 적합한 부착 자리는 위에 제시된 식에서 "o" 로 표시된다. 위에서 특히 바람직한 것으로 명시된 CyC 및 CyD 기, 즉 식 (CyC-1a) 내지 (CyC-20a) 의 기 및

식 (CyD1-a) 내지 (CyD-14b) 의 기가 서로와 조합될 때가 특히 바람직하며, 단, 바람직한 CyC 또는 CyD 기 중 적어도 하나는 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 대한 적합한 부착 자리를 가지며, 적합한 부착 자리는 위에 제시된 식에서 "o" 로 표시된다. CyC 및 CyD 둘 모두가 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 대한 그러한 적합한 부착 자리를 갖지 않는 조합은 그러므로 바람직하지 않다.

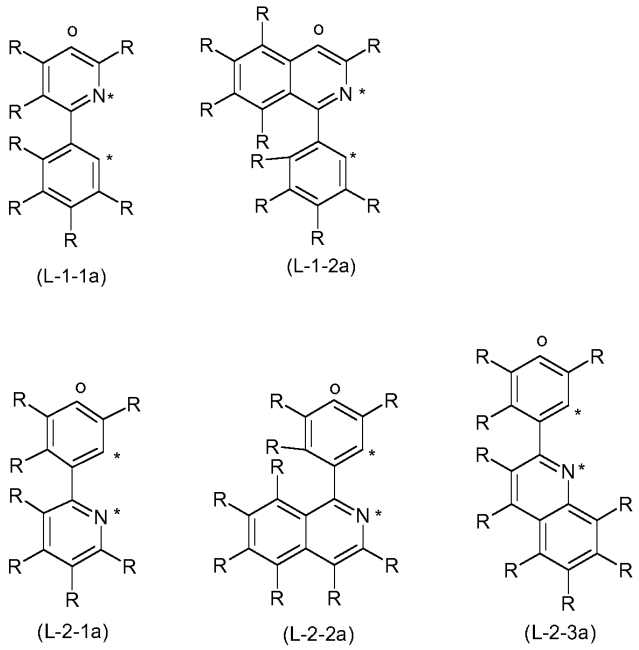
[0160] (CyC-1), (CyC-3), (CyC-8), (CyC-10), (CyC-12), (CyC-13) 및 (CyC-16) 기 및 특히 (CyC-1a), (CyC-3a), (CyC-8a), (CyC-10a), (CyC-12a), (CyC-13a) 및 (CyC-16a) 기 중 하나가 (CyD-1), (CyD-2) 및 (CyD-3) 기 중 하나와 및 특히 (CyD-1a), (CyD-2a) 및 (CyD-3a) 기 중 하나와 조합될 때가 매우 특히 바람직하다.

[0161] 바람직한 서브-리간드 (L-1) 는 하기 식 (L-1-1) 및 (L-1-2) 의 구조이고, 바람직한 서브-리간드 (L-2) 는 하기 식 (L-2-1) 내지 (L-2-3) 의 구조이다:

[0162] 
(L-1-1) (L-1-2) (L-2-1) (L-2-2) (L-2-3)

[0163] 식에서 사용된 기호는 위에 제시된 정의를 가지며, * 는 이리듐에 대한 배위 위치를 나타내고, "o" 는 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 대한 결합 위치를 나타내고, 단, Ar 기가 서브-리간드에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

[0164] 특히 바람직한 서브-리간드 (L-1) 는 하기 식 (L-1-1a) 및 (L-1-2a) 의 구조이고, 특히 바람직한 서브-리간드 (L-2) 는 하기 식 (L-2-1a) 내지 (L-2-3a) 의 구조이다:

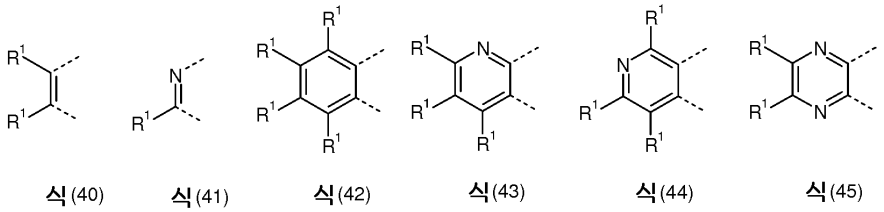
[0165] 
(L-1-1a) (L-1-2a)
(L-2-1a) (L-2-2a) (L-2-3a)

[0166] 식에서 사용된 기호는 위에 제시된 정의를 갖고, "o" 는 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 대한 결합 위치를 나타내고, 단, Ar 기가 서브-리간드에 결합될 때, 하나의 R 라디칼은 존재하지 않고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

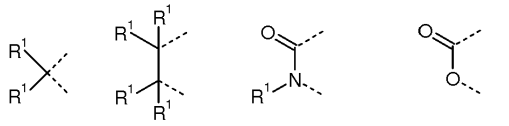
[0167] 식 (L-3) 의 서브-리간드에서 위에서 언급된 바람직한 CyD 기가 서로와 원하는 대로 조합되는 것이 또한 가능하며, 하전되지 않은 CyD 기, 즉 (CyD-1) 내지 (CyD-10), (CyD-13) 또는 (CyD-14) 기와, 음이온성 CyD 기, 즉 (CyD-11) 또는 (CyD-12) 기를 조합하는 것이 바람직하며, 단, 바람직한 CyD 기 중 적어도 하나는 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태에 대한 적합한 부착 자리를 갖고, 적합한 부착 자리는 위에 제시된 식에서

"o" 로 표시된다.

[0168] 두 개의 R 라디칼 (식 (L-1) 및 (L-2) 에서 그들 중 하나는 CyC 에 결합되고 다른 하나는 CyD 에 결합되거나 또는 식 (L-3) 에서 그들 중 하나는 하나의 CyD 기에 결합되고 다른 하나는 다른 하나의 CyD 기에 결합됨) 이 서로와 방향족 고리계를 형성할 때, 이는 가교된 서브-리간드 및 예를 들어 또한 전체적으로 단일한 더 큰 헤테로아릴 기를 나타내는 서브-리간드, 예를 들어 벤조[h]퀴놀린 등을 초래할 수 있다. 식 (L-1) 및 (L-2) 에서 CyC 및 CyD 상의 치환기 사이의 또는 식 (L-3) 에서 두 개의 CyD 기 상의 치환기 사이의 고리 형성은 바람직하게는 하기 식 (40) 내지 (49) 중 하나에 따른 기를 통해 일어난다:



식 (40) 식 (41) 식 (42) 식 (43) 식 (44) 식 (45)



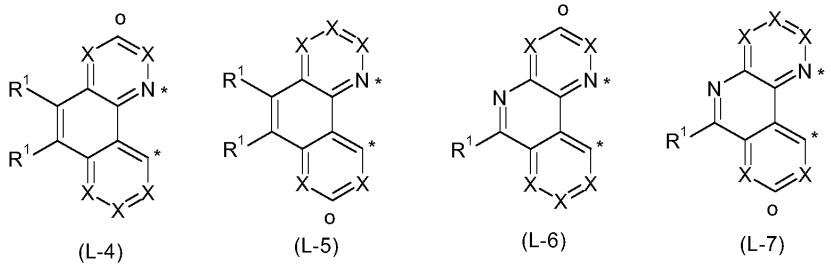
식 (46) 식 (47) 식 (48) 식 (49)

[0169]

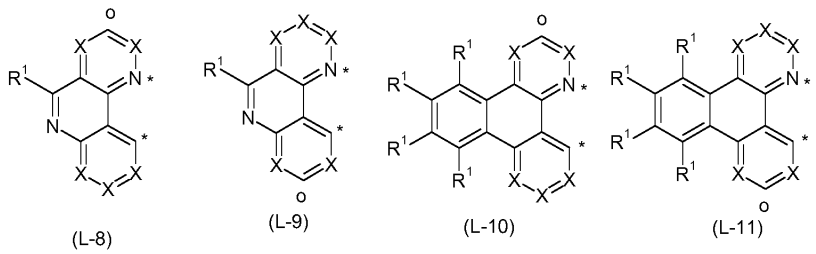
[0170] 식에서 R^1 은 위에 제시된 정의를 갖고, 점선 결합은 CyC 또는 CyD 에 대한 결합을 나타낸다. 이 때, 위에 언급된 것들 중에서 비대칭적인 기는 두 가지 가능한 배향 각각으로 편입될 수 있다; 예를 들어, 식 (49) 의 기에서, 산소 원자는 CyC 기에 및 카르보닐 기는 CyD 기에 결합할 수 있거나, 또는 산소 원자는 CyD 기에 및 카르보닐 기는 CyC 기에 결합할 수 있다. 이 때, Ar 기는 또한 이들 기 중 하나에 결합될 수 있다.

[0171] 이 때, 식 (46) 의 기는 특히 이것이 고리 형성을 초래하여 아래에서, 예를 들어, 식 (L-22) 및 (L-23) 에 의해 제시되는 바와 같이 6-원 고리를 제공하는 경우에 바람직하다.

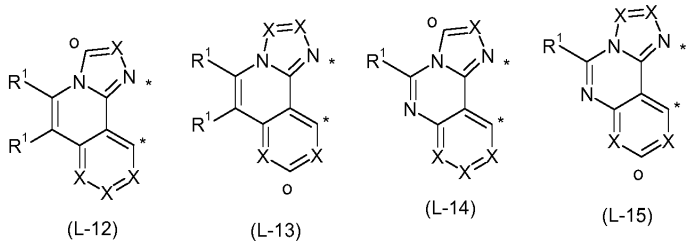
[0172] 상이한 사이클 내의 두 개의 R 라디칼 사이의 고리 형성을 통해 발생하는 바람직한 리간드는 아래 제시된 식 (L-4) 내지 (L-31) 의 구조이다:



(L-4) (L-5) (L-6) (L-7)

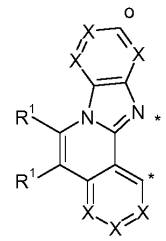


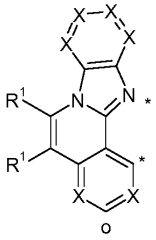
(L-8) (L-9) (L-10) (L-11)

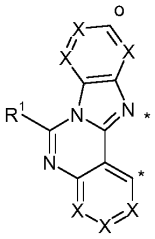


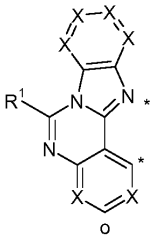
(L-12) (L-13) (L-14) (L-15)

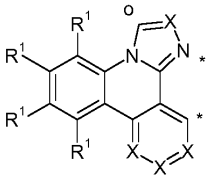
[0173]

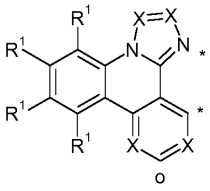

(L-16)

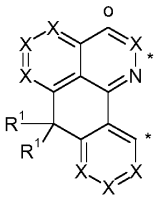

(L-17)

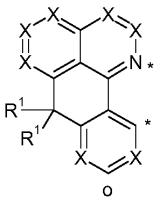

(L-18)

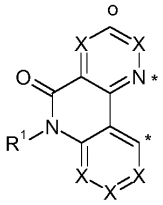

(L-19)

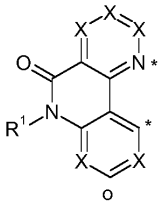

(L-20)

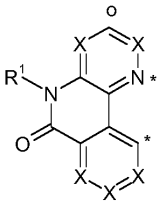

(L-21)

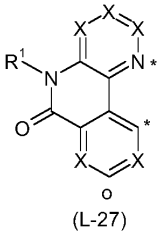

(L-22)

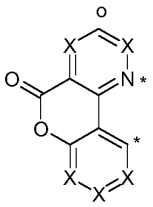

(L-23)

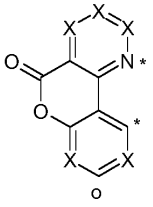

(L-24)

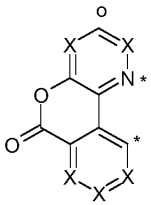

(L-25)

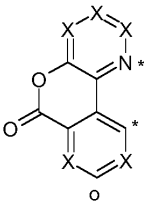

(L-26)


(L-27)


(L-28)


(L-29)


(L-30)


(L-31)

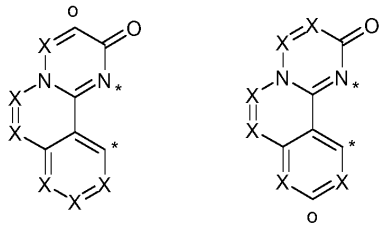
[0174]

[0175] 식에서 사용된 기호는 위에 제시된 정의를 갖고, "o" 는 이러한 서브-리간드가 식 (3) 또는 (4) 의 기 또는 바람직한 실시양태에 결합되는 위치를 나타내고, 단, Ar 기가 이러한 서브-리간드에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

[0176] 식 (L-4) 내지 (L-31) 의 서브-리간드의 바람직한 실시양태에서, 전체적으로, 하나의 기호 X 는 N 이고 다른 기호 X 는 CR 이거나, 또는 모든 기호 X 는 CR 이며, 단, Ar 기가 이러한 서브-리간드에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

[0177] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 기 (CyC-1) 내지 (CyC-20) 또는 (CyD-1) 내지 (CyD-14) 에서 또는 서브-리간드 (L-1-1) 내지 (L-2-3) 및 (L-4) 내지 (L-31) 에서, 이러한 질소 원자에 인접한 치환기로서 결합된 R 기가 수소 또는 중수소가 아닐 때 원자 X 중 하나가 N 인 경우가 바람직하다. 이는 비-배위 질소 원자에 인접한 결합된 치환기가 바람직하게는 수소 또는 중수소가 아닌 R 기인 바람직한 구조 (CyC-1a) 내지 (CyC-20a) 또는 (CyD-1a) 내지 (CyD-14b) 에 유사하게 적용된다. 이러한 치환기 R 은 바람직하게는 CF_3, OCF_3, OR^1, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 특히 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬 기로부터 선택되는 기이다. 이들 기는 입체적으로 힘든 기이다. 추가로 바람직하게는, 이러한 R 라디칼은 또한 인접 R 라디칼과 사이클을 형성할 수 있다.

[0178] 추가의 적합한 두자리 서브-리간드는 하기 식 (L-32) 또는 (L-33) 의 서브-리간드이다:



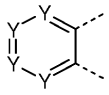
(L-32) (L-33)

[0179]

[0180] 식에서 R 은 위에 제시된 정의를 갖고, * 는 금속에 대한 배위 위치를 나타내고, "o" 는 식 (3) 또는 (4) 의 기 또는 바람직한 실시양태에 대한 서브-리간드의 연결 위치를 나타내고, 사용된 다른 기호는 다음과 같다:

[0181] X 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 또는 N 이며, 단, 사이클 당 하나 이하의 기호 X 는 N 이고, 부가적으로, 단, 하나의 기호 X 는 C 이고 식 (3) 또는 (4) 의 기 또는 바람직한 실시양태는 이러한 탄소 원자에 결합되고, 부가적으로, 단, Ar 기가 이러한 서브-리간드에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

[0182] 서브-리간드 (L-32) 및 (L-33) 에서 인접 탄소 원자에 결합된 두 개의 R 라디칼이 서로와 방향족 사이클을 형성할 때, 이러한 사이클은 두 개의 인접 탄소 원자와 함께 바람직하게는 하기 식 (50) 의 구조이다:

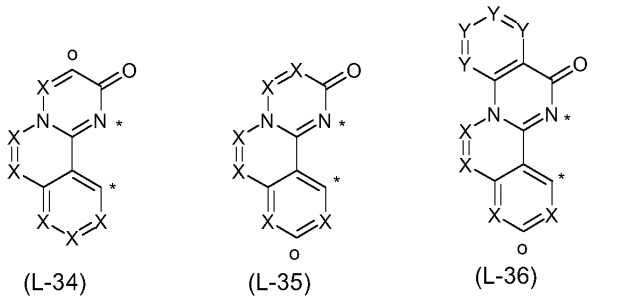


식 (50)

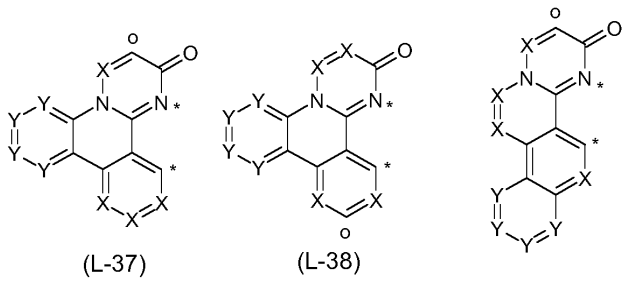
[0183]

[0184] 식에서 점선 결합은 서브-리간드 내의 이 기의 연결을 나타내고, Y 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR^1 또는 N 이고, 바람직하게는 하나 이하의 기호 Y 는 N 이다. 이 때, Ar 기는 또한 이 기에 결합될 수 있다.

[0185] 서브-리간드 (L-32) 또는 (L-33) 의 바람직한 실시양태에서, 식 (50) 의 하나 이하의 기가 존재한다. 서브-리간드는 따라서 바람직하게는 하기 식 (L-34) 내지 (L-39) 의 서브-리간드이다:



(L-34) (L-35) (L-36)



(L-37) (L-38) (L-39)

[0186]

[0187] 식에서 X 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, CR 또는 N 이지만, R 라디칼은 함께 방향족 또는 헤테로방향족 고리계를 형성하지 않고, 추가의 기호는 위에 제시된 정의를 가지며, 단, Ar 기가 이러한 서브-리간드에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

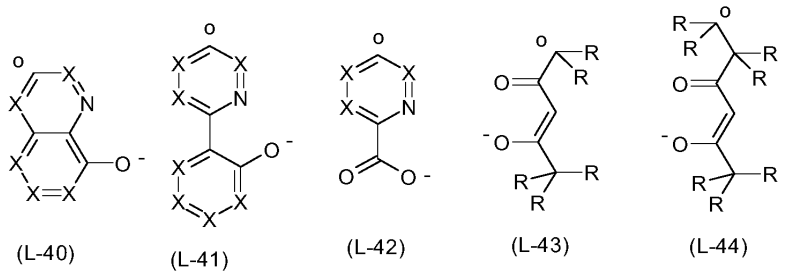
[0188] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 식 (L-32) 내지 (L-39) 의 서브-리간드에서, 총 0, 1 또는 2 개의 기호 X 및, 존재하는 경우에, Y 는 N 이다. 더욱 바람직하게는, 총 0 또는 1 개의 기호 X 및, 존재하는 경우에, Y

는 N 이다.

[0189] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 금속에 대한 배위에 대한 오르토 위치에 있는 X 기는 CR 이다. 이러한 라디칼에서, 금속에 대한 배위에 대한 오르토 위치에서 결합된 R 은 바람직하게는 H, D, F 및 메틸로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0190] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 이러한 질소 원자에 인접한 결합된 치환기가 수소 또는 중수소가 아닌 R 기일 때, 원자 X 중 하나 또는, 존재하는 경우에, Y 는 N 인 경우가 바람직하다. 이러한 치환기 R 은 바람직하게는 CF_3, OCF_3, OR^1, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 특히 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기, 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 또는 아르알킬 또는 헤테로아르알킬 기로부터 선택되는 기이다. 이들 기는 입체적으로 힘든 기이다. 추가로 바람직하게는, 이러한 R 라디칼은 또한 인접 R 라디칼과 사이클을 형성할 수 있다.

[0191] 추가의 적합한 두자리 서브-리간드는 하기 식 (L-40) 내지 (L-44) 의 구조이며, 바람직하게는 세 개의 두자리 서브-리간드 중 하나 이하는 구조 중 하나이며,

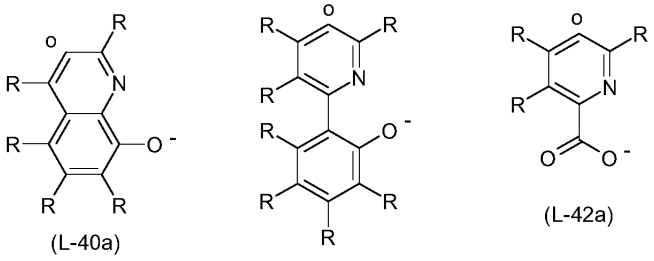


(L-40) (L-41) (L-42) (L-43) (L-44)

[0192]

[0193] 식에서 서브-리간드 (L-40) 내지 (L-42) 각각은 명백히 제시된 질소 원자 및 음으로 하전된 산소 원자를 통해 금속에 배위하고, 서브-리간드 (L-43) 및 (L-44)는 두 개의 산소 원자를 통해 금속에 배위하고, X 는 위에 제시된 정의를 갖고, "o" 는 서브-리간드가 식 (3) 또는 (4) 의 기 또는 바람직한 실시양태에 연결되는 위치를 나타내며, 단, Ar 기가 이러한 서브-리간드에 결합될 때, 하나의 기호 X 는 C 이고 Ar 기는 이러한 탄소 원자에 결합된다.

[0194] X 의 위에서 언급된 바람직한 실시양태는 또한 식 (L-40) 내지 (L-42) 의 서브-리간드의 경우에 바람직하다. 식 (L-40) 내지 (L-42) 의 바람직한 서브-리간드는 그러므로 하기 식 (L-40a) 내지 (L-42a) 의 서브-리간드이다:

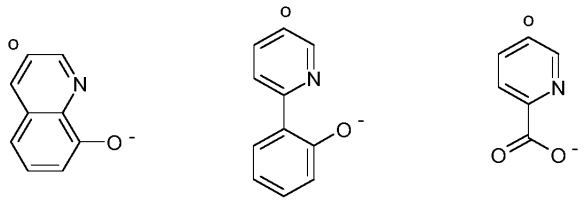


(L-40a) (L-41a) (L-42a)

[0195]

[0196] 식에서 사용된 기호는 위에 제시된 정의를 갖고, "o" 는 서브-리간드가 식 (3) 또는 (4) 의 기 또는 바람직한 실시양태에 연결되는 위치를 나타내며, 단, Ar 기가 이러한 서브-리간드에 결합될 때, 하나의 R 라디칼은 존재하지 않고 Ar 기는 상응하는 탄소 원자에 결합된다.

[0197] 더욱 바람직하게는, 이들 식에서, R 은 수소이며, "o" 는 서브-리간드가 식 (3) 또는 (4) 의 기 또는 바람직한 실시양태에 연결되는 위치를 나타내며, 따라서 구조는 하기 식 (L-40b) 내지 (L-42b) 의 것이다:



(L-40b) (L-41b) (L-42b)

[0198]

[0199] 식에서 사용된 기호는 위에 제시된 정의를 갖는다.

[0200] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 착물 M 은 동일 또는 상이할 수 있는 세 개의 두자리 리간드가 하나의 이리듐 원자에 배위하는 이리듐 착물이다. 이 경우에, $-[[[Ar]_p-B]_m-R^B]$ 기는 세 개의 두자리 리간드 중 하나에 또는, 이들 기 중 하나 초과가 존재하는 경우에, 또한 두자리 리간드 중 두 개 또는 세 개에 결합한다.

[0201] 두자리 리간드는 바람직하게는 하기 식 (L-1') 및 (L-3') 의 구조로부터 선택된다:

식 (L-1') 식 (L-3')

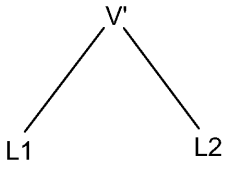
[0202]

[0203] 식에서 기호는 위에서 제시된 정의를 갖는다.

[0204] 이 맥락에서, 서브-리간드 (L-1), (L-2) 및 (L-3) 에 관해 위에서 기재된 바와 동일한 선호도가 식 (L-1') 및 (L-3') 의 리간드에 적용되며, 차이점은 식 (L-1') 및 (L-3') 의 리간드는 식 (3) 또는 (4) 의 가교에 결합되지 않는다는 점이다.

[0205] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, M 은 유기금속성 백금 착물이다. M 이 두 개의 두자리 리간드를 갖는 유기금속성 백금 착물일 때, 이들은 동일 또는 상이하고, 바람직하게는 위에서 제시된 식 (L-1') 및 (L-3') 의 리간드로부터 선택되며, 위에서 언급된 선호도가 또한 그에 적용가능하다.

[0206] M 이 네자리 리간드를 유기금속성 백금 착물일 때, 이는 하기 식 (Lig') 에 의해 도식적으로 나타낼 수 있다:

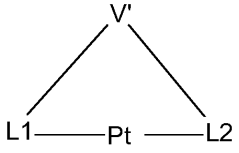


(Lig')

[0207]

[0208] 식에서 V' 는 바람직하게는 CR_2, NR, O, S 및 BR, 더욱 바람직하게는 CR_2 및 NR 로부터 선택되며, R 은 위에 제시된 정의를 갖고, L1 및 L2 는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 각각 두자리 서브-리간드, 바람직하게는 단일음이온성 두자리 서브-리간드이다. 리간드는 두 개의 두자리 서브-리간드를 가지므로, 전체적 결과는 네자리 리간드, 즉 네 개의 배위 자리를 통해 백금에 배위 또는 결합하는 리간드이다. 이 경우에, L1 및 L2 는 바람직하게는 위에서 식 (L-1), (L-2) 및 (L-3) 로 제시된 구조 또는 바람직한 구조이다.

[0209] 이러한 식 (Lig') 의 리간드로 형성되는 백금 착물 M 은 따라서 하기 식으로 도식적으로 나타낼 수 있다:



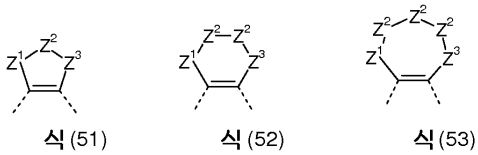
[0210]

[0211] 식에서 사용된 기호는 위에 제시된 정의를 갖는다.

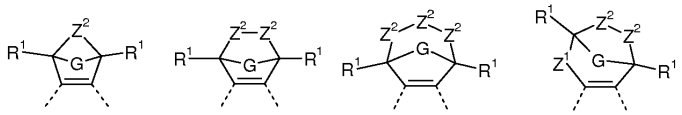
[0212] 위에서 기재된 서브-리간드 및 리간드 상에, 뿐만 아니라 식 (5) 의 구조에서 이가 아릴렌 또는 헤테로아릴렌

기 상에 존재할 수 있는 바람직한 치환기의 설명이 이어진다.

[0213] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 금속 착물은 인접 탄소 원자에 결합되고 함께 이후 제시된 식 중 하나에 따른 지방족 고리를 형성하는 두 개의 R 치환기를 함유한다. 이 경우에, 이러한 지방족 고리를 형성하는 두 개의 R 치환기는 식 (3) 또는 (4) 의 가교 또는 바람직한 실시양태 상에 및/또는 두자리 서브-리간드 중 하나 이상 상에 존재할 수 있다. 두 개의 R 치환기 함께에 의한 고리 형성에 의해 형성되는 지방족 고리는 바람직하게는 하기 식 (51) 내지 (57) 중 하나에 의해 제시된다:



식 (51) 식 (52) 식 (53)



식 (54) 식 (55) 식 (56) 식 (57)

[0214]

[0215] 식에서 R^1 및 R^2 는 위에 제시된 정의를 가지며, 점선 결합은 리간드 내의 두 개의 탄소 원자의 연결을 나타내고, 또한:

[0216] Z^1, Z^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, $C(R^3)_2$, O, S, NR^3 또는 C(=O) 이며;

[0217] Z^2 는 $C(R^1)_2$, O, S, NR^3 또는 C(=O) 이며;

[0218] G 는 알킬렌 기 (이는 1, 2 또는 3 개의 탄소 원자를 갖고, 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음), $-CR^2=CR^2-$ 또는 오르토-결합된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기 (이는 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음) 이며;

[0219] R^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, F, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 또는 알콕시 기, 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 또는 알콕시 기 (여기에서 알킬 또는 알콕시 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있으며, 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 $R^2C=CR^2$, C≡C, $Si(R^2)_2$, C=O, NR^2, O, S 또는 $CONR^2$ 로 대체될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기 (이는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 동일한 탄소 원자에 결합된 두 개의 R^3 라디칼은 함께 지방족 또는 방향족 고리계를 형성하고 그에 따라 스피로 시스템을 형성할 수 있거나; 또한, R^3 은 인접 R 또는 R^1 라디칼과 함께 지방족 고리계를 형성할 수 있으며;

[0220] 단, 이들 기에서 2 개의 헤테로원자 서로에게 직접 결합되지 않고 두 개의 C=O 기는 서로에게 직접 결합되지 않음.

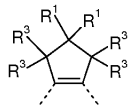
[0221] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, R^3 은 H 가 아니다.

[0222] 식 (51) 내지 (57) 의 위에서 제시된 구조 및 바람직하다고 명시된 이들 구조의 추가의 실시양태에서, 이중 결합은 두 개의 탄소 원자 사이에 형식적 의미로 도시된다. 이는 이들 두 개의 탄소 원자가 방향족 또는 헤테로방향족 시스템 내에 통합되고 그에 따라 이들 두 개의 탄소 원자 사이의 결합이 형식적으로 단일 결합의 결합 수준과 이중 결합의 결합 수준 사이에서 있을 때 화학 구조의 단순화이다. 형식적 이중 결합의 도시는 따라서 구조를 제한하는 것으로 해석되면 안된다; 그 대신, 이것이 방향족 결합이라는 것이 통상의 기술자에게 명백할 것이다.

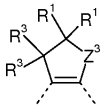
[0223] 본 발명의 구조에서 인접 라디칼이 지방족 고리계를 형성할 때, 후자가 임의의 산성 벤질형 (benzylic) 양성자를 갖지 않는 것이 바람직하다. 벤질형 양성자는 리간드에 직접 결합된 탄소 원자에 결합하는 양성자를 의미하는 것으로 이해된다. 이는 완전히 치환되고 임의의 결합된 수소 원자를 함유하지 않는 아릴 또는 헤테로아릴 기에 직접 결합하는 지방족 고리계 내의 탄소 원자로 인해 달성될 수 있다. 따라서, 식 (50) 내지 (52) 에서 산성 벤질형 양성자의 부재는 Z^1 및 Z^3 로 인해, 그들이 $C(R^3)_2$ (R^3 이 수소가 아닌 것으로 정의됨) 일 때 달성된다. 이는 부가적으로 또한 바이- 또는 폴리시클릭 구조 내의 가교헤드 (brigehead) 인 아릴 또는 헤테로아릴 기에 직접 결합하는 지방족 고리계 내의 탄소 원자로 인해 달성될 수 있다. 가교헤드 탄소 원자에 결합된 양성자는, 바이- 또는 폴리사이클의 공간 구조 때문에, 바이- 또는 폴리시클릭 구조 내에서 결합되지 않는 탄소 원자 상의 벤질형 양성자보다 유의하게 덜 산성이고, 본 발명의 맥락에서 비-산성 양성자로서 여겨진다. 따라서, 식 (53) 내지 (57) 에서 산성 벤질형 양성자의 부재는 이것이 바이시클릭 구조이기 때문에 달성되며, 그 결과 R^1 은, 그것이 H 일 때, 벤질형 양성자보다 훨씬 덜 산성이며, 그 이유는 바이시클릭 구조의 상응하는 음이온이 메소메리 안정화되지 않기 때문이다. 식 (53) 내지 (57) 에서의 R^1 이 H 일 때에도, 이는 그러므로 본 출원의 맥락에서 비-산성 양성자이다.

[0224] 식 (51) 내지 (57) 의 구조의 바람직한 실시양태에서, Z^1, Z^2 및 Z^3 기 중 하나 이하는 헤테로원자, 특히 O 또는 NR^3 이고, 다른 기는 $C(R^3)_2$ 또는 $C(R^1)_2$ 이거나, 또는 Z^1 및 Z^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, O 또는 NR^3 이고 Z^2 는 $C(R^1)_2$ 이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, Z^1 및 Z^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, $C(R^3)_2$ 이고, Z^2 는 $C(R^1)_2$ 및 더욱 바람직하게는 $C(R^3)_2$ 또는 CH_2 이다.

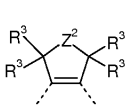
[0225] 식 (51) 의 바람직한 실시양태는 따라서 식 (51-A), (51-B), (51-C) 및 (51-D) 의 구조이고, 식 (51-A) 의 특히 바람직한 실시양태는 식 (51-E) 및 (51-F) 의 구조이다:



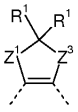
식 (51-A)



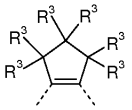
식 (51-B)



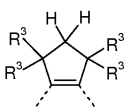
식 (51-C)



식 (51-D)



식 (51-E)

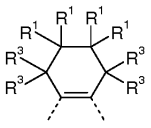


식 (51-F)

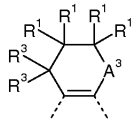
[0226]

[0227] 식에서 R^1 및 R^3 은 위에 제시된 정의를 갖고, Z^1, Z^2 및 Z^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, O 또는 NR^3 이다.

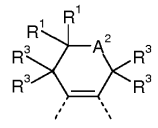
[0228] 식 (52) 의 바람직한 실시양태는 하기 식 (52-A) 내지 (52-F) 의 구조이다:



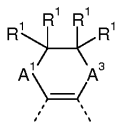
식 (52-A)



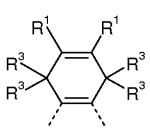
식 (52-B)



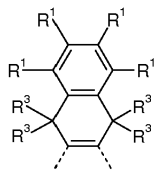
식 (52-C)



식 (52-D)



식 (52-E)

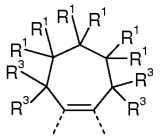


식 (52-F)

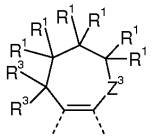
[0229]

[0230] 식에서 R^1 및 R^3 은 위에 제시된 정의를 갖고, Z^1, Z^2 및 Z^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, O 또는 NR^3 이다.

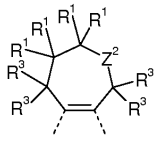
[0231] 식 (53) 의 바람직한 실시양태는 하기 식 (53-A) 내지 (53-E) 의 구조이다:



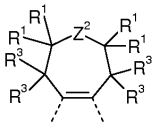
식 (53-A)



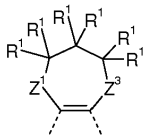
식 (53-B)



식 (53-C)



식 (53-D)

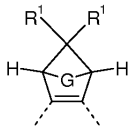


식 (53-E)

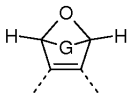
[0232]

[0233] 식에서 R^1 및 R^3 은 위에 제시된 정의를 갖고, Z^1, Z^2 및 Z^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, O 또는 NR^3 이다.

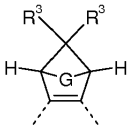
[0234] 식 (54) 의 구조의 바람직한 실시양태에서, 가교헤드에 결합된 R^1 라디칼은 H, D, F 또는 CH_3 이다. 추가로 바람직하게는, Z^2 는 $C(R^1)_2$ 또는 O 이고, 더욱 바람직하게는 $C(R^3)_2$ 이다. 식 (54) 의 바람직한 실시양태는 따라서 식 (54-A) 및 (54-B) 의 구조이고, 식 (54-A) 의 특히 바람직한 실시양태는 식 (54-C) 의 구조이다:



식 (54-A)



식 (54-B)

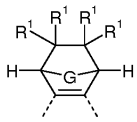


식 (54-C)

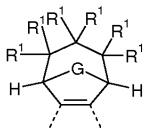
[0235]

[0236] 식에서 사용된 기호는 위에 제시된 정의를 갖는다.

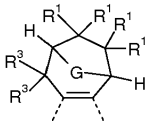
[0237] 식 (55), (56) 및 (57) 의 구조의 바람직한 실시양태에서, 가교헤드에 결합된 R^1 라디칼은 H, D, F 또는 CH_3 이다. 추가로 바람직하게는, Z^2 는 $C(R^1)_2$ 이다. 식 (55), (56) 및 (57) 의 바람직한 실시양태는 따라서 식 (55-A), (56-A) 및 (57-A) 의 구조이다:



식 (55-A)



식 (56-A)



식 (57-A)

[0238]

[0239] 식에서 사용된 기호는 위에 제시된 정의를 갖는다.

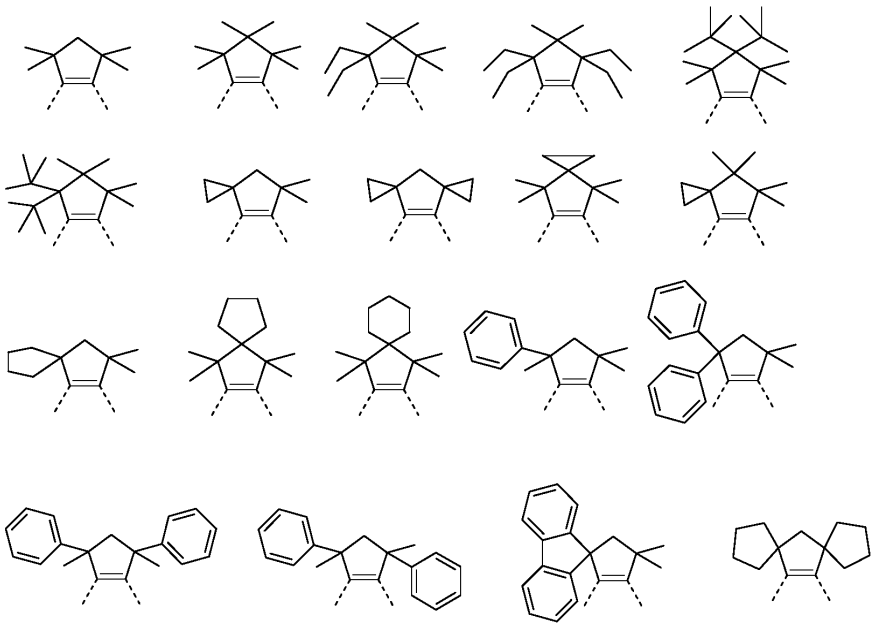
[0240] 추가로 바람직하게는, 식 (54), (54-A), (54-B), (54-C), (55), (55-A), (56), (56-A), (57) 및 (57-A) 에서 G 기는 1,2-에틸렌 기 (이는 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있으며, R^2 는 바람직하게는 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H 또는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기임), 또는 오르토-아릴렌 기 (이는 6 내지 10 개의 탄소 원자를 갖고, 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않음), 특히 오르토-페닐렌 기 (이는 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않음) 이다.

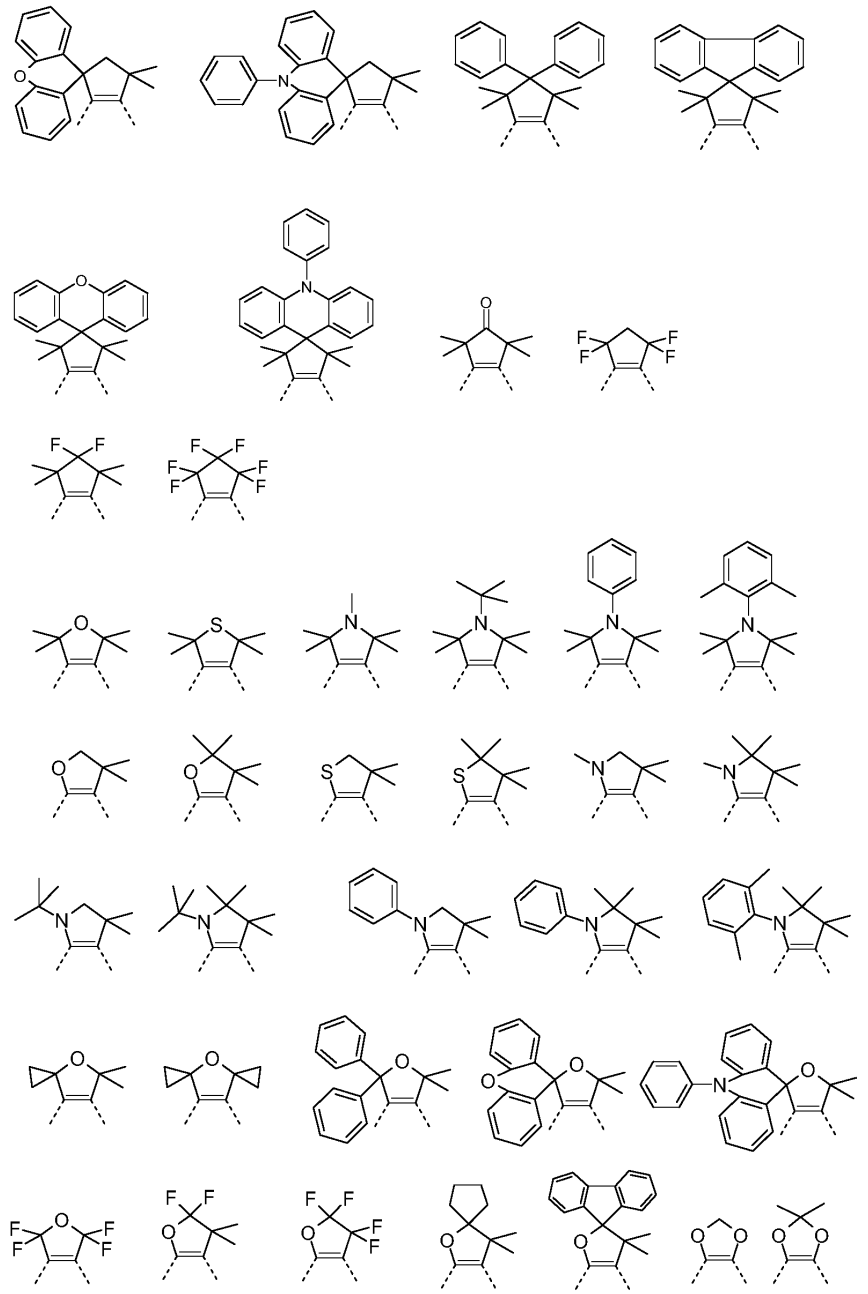
[0241] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에서, 식 (51) 내지 (57) 의 기에서 및 바람직한 실시양태에서 R^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, F, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 하나 이상의 비인접 CH_2 기는 각각의 경우에 $R^2C{=}CR^2$ 로 대체될 수 있고, 하나 이상의 수소 원자는 D 또는 F 로 대체될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계

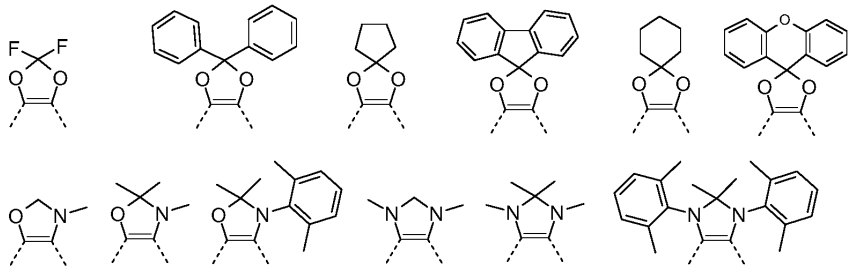
(이는 5 내지 14 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 동일한 탄소 원자에 결합된 두 개의 R^3 라디칼은 함께 지방족 또는 방향족 고리계를 형성하고 그에 따라 스피로 시스템을 형성할 수 있거나; 또한, R^3 은 인접 R 또는 R^1 라디칼과 지방족 고리계를 형성할 수 있다.

[0242] 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 식 (51) 내지 (57) 의 기에서 및 바람직한 실시양태에서 R^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, F, 1 내지 3 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기, 특히 메틸, 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 12 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않음) 이며; 이 때, 동일한 탄소 원자에 결합된 두 개의 R^3 라디칼은 함께 지방족 또는 방향족 고리계를 형성하고 그에 따라 스피로 시스템을 형성할 수 있거나; 또한, R^3 은 인접 R 또는 R^1 라디칼과 지방족 고리계를 형성할 수 있다.

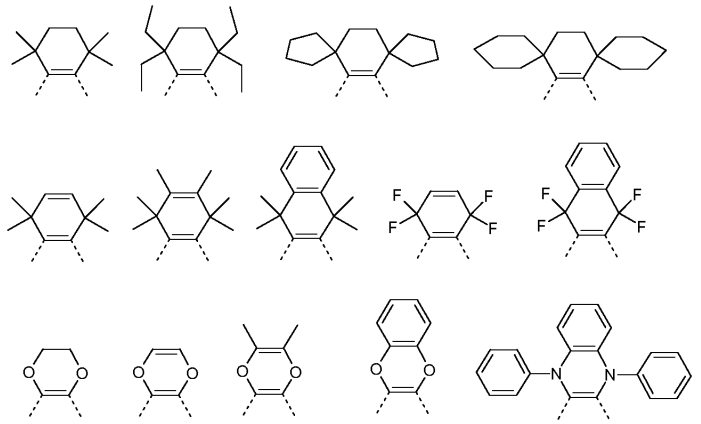
[0243] 식 (51) 의 특히 적합한 기의 예는 아래 제시된 기이다:

[0244] 

[0245] 

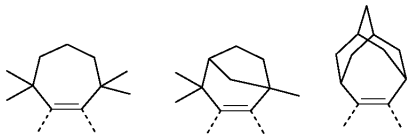
[0246] 

[0247] 식 (52) 의 특히 적합한 기의 예는 아래 제시된 기이다:



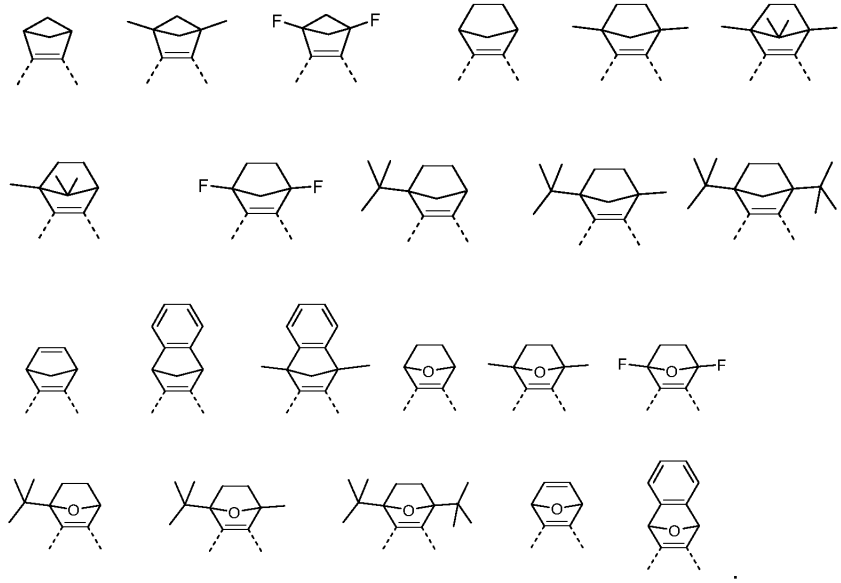
[0248]

[0249] 식 (53), (56) 및 (57) 의 특히 적합한 기의 예는 아래 제시된 기이다:



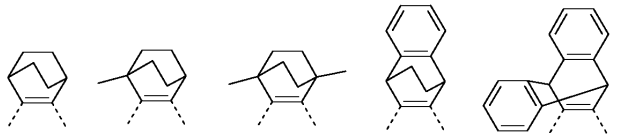
[0250]

[0251] 식 (54) 의 특히 적합한 기의 예는 아래 제시된 기이다:



[0252]

[0253] 식 (55) 의 특히 적합한 기의 예는 아래 제시된 기이다:



[0254]

[0255] R 라디칼이 두자리 서브-리간드 또는 리간드 내에서 또는 식 (3) 또는 (4) 또는 바람직한 실시양태 내에서 결합된 식 (5) 의 이가 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기 내에서 결합될 때, 이들 R 라디칼은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 바람직하게는 H, D, F, Br, I, $N(R^1)_2$, CN, $Si(R^1)_3$, $B(OR^1)_2$, $C(=O)R^1$, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 또는 알케닐 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우

에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택되며; 이 때, 두 개의 인접 R 라디칼은 함께 또는 R 은 R^1 과 함께 또한 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있다.

더욱 바람직하게는, 이들 R 라디칼은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, $N(R^1)_2$, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 하나 이상의 수소 원자는 D 또는 F 로 대체될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 24, 바람직하게는 6 내지 24, 더욱 바람직하게는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 로 이루어지는 군으로부터 선택되며; 이 때, 두 개의 인접 R 라디칼은 함께 또는 R 은 R^1 과 함께 또한 모노- 또는 폴리시클릭, 지방족 또는 방향족 고리계를 형성할 수 있다.

[0256] R 에 결합된 바람직한 R^1 라디칼은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, D, F, $N(R^2)_2$, CN, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 2 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 둘 이상의 인접 R^1 라디칼은 함께 모노- 또는 폴리시클릭 지방족 고리계를 형성할 수 있다. R 에 결합된 특히 바람직한 R^1 라디칼은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, F, CN, 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (이들 각각은 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 5 내지 13, 바람직하게는 6 내지 13 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^2 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; 이 때, 둘 이상의 인접 R^1 라디칼은 함께 모노- 또는 폴리시클릭 지방족 고리계를 형성할 수 있다.

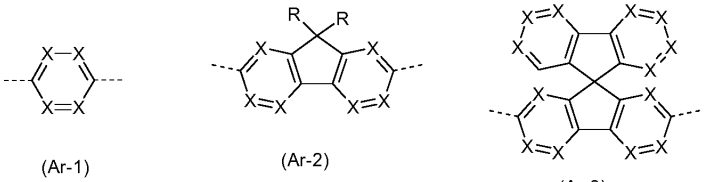
[0257] 바람직한 R^2 라디칼은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, H, F 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 지방족 히드로카르빌 라디칼 또는 6 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 방향족 히드로카르빌 라디칼이며; 이 때, 둘 이상의 R^2 치환기는 함께 또한 모노- 또는 폴리시클릭 지방족 고리계를 형성할 수 있다.

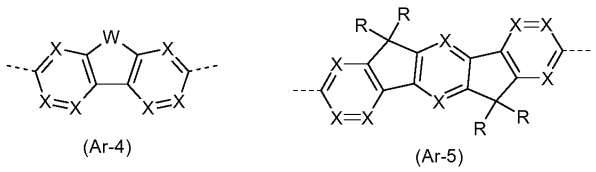
[0258] 본 발명의 $-[[Ar]_p-B-[Ar]_q]_m-R^B$ 치환기 (이는 q = 0 일 때, 치환기 $-[[Ar]_p-B]_m-R^B$ 임) 의 바람직한 실시양태가 이후에 기재된다.

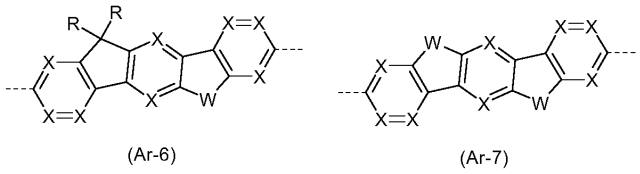
[0259] 위에서 기재된 바와 같이, Ar 은 선형-결합된 아릴렌 또는 헤테로아릴 기 (이는 6 내지 30 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 하나 이상의 R 라디칼로 치환될 수 있음) 이다.

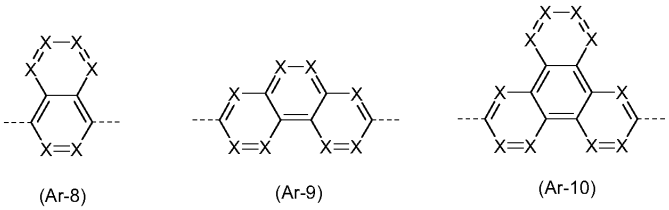
[0260] 선형-결합된 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기는 본 발명의 맥락에서 파라-결합된 6-원 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기를 의미하는 것으로 이해된다. 이는, 예를 들어, 1,4-결합된 나프탈렌에서와 같이, 추가의 기가 이 기에 융합될 때 마찬가지로 적용된다. 이는, 예를 들어, 2,7-결합된 플루오렌에서, 상응하게 결합된 인데노플루오렌에서 또는 2,7-결합된 카르바졸에서와 같이, 형식적 의미에서 Ar 기가 복수의 6-원 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기를 함유할 때 또한 적용된다.

[0261] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, Ar 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 하기 식 (Ar-1) 내지 (Ar-10) 의 기로부터 선택된다:



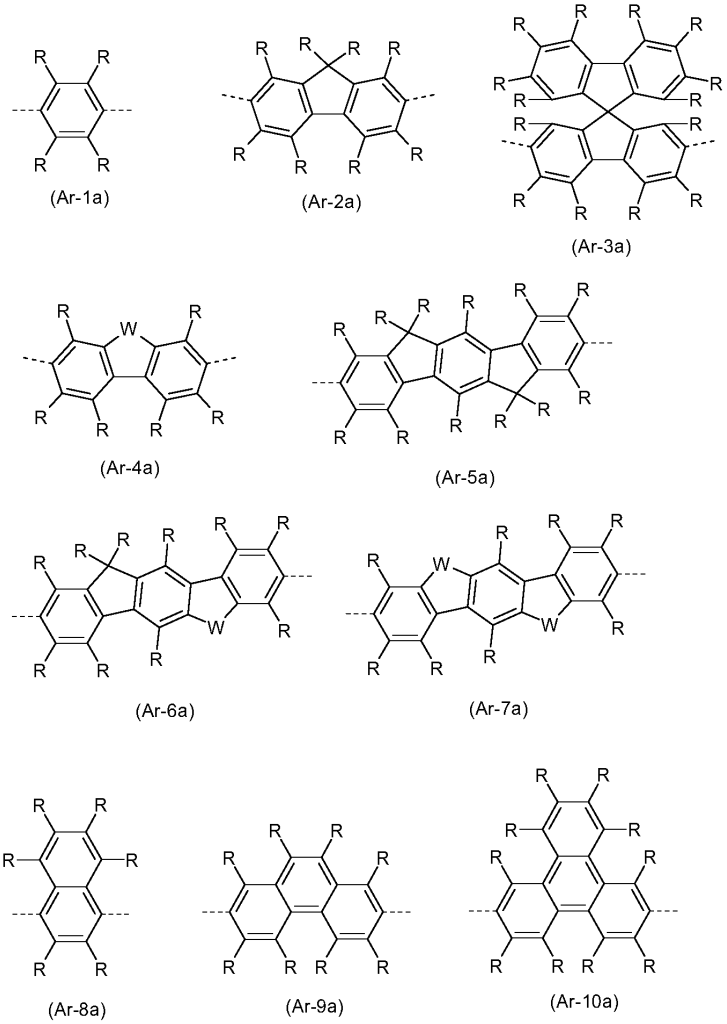






[0262]

[0263] 식에서 점선 결합은 이 기의 연결을 나타내고, 사용된 기호는 위에 제시된 정의를 갖는다. 바람직하게는 Ar 기 당 2 개 이하의 기호 X, 더욱 바람직하게는 Ar 기 당 하나 이하의 기호 X 는 N 이고, 다른 기호 X 는 CR 이다. 가장 바람직하게는, 모든 기호 X 는 CR 이고, 따라서 Ar 기는 그러므로 더욱 바람직하게는 하기 식 (Ar-1a) 내지 (Ar-10a) 로부터 선택된다:



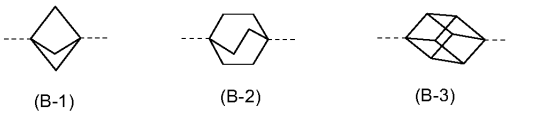
[0264]

[0265] 식에서 사용된 기호는 위에 제시된 정의를 갖는다.

[0266] 위에서 기재된 바와 같이, B 기는 식 (2) 의 바이시클릭 또는 올리고시클릭 기이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, Y^1, Y^2 및 Y^3 은 각각의 경우에 동일 또는 상이하고, 바람직하게는 동일하고, CR_2, CR_2-CR_2, CR_2-CR_2-CR_2, CR_2-CR_2-CR_2-CR_2 또는 오르토-결합된 페닐렌 기 (이는 하나 이상의 R 라디칼로 치환될 수 있음) 이며; Y^1, Y^2 및/또는 Y^3 기는 여기에서 단일 결합에 의해 또는 R 라디칼을 통해 서로에게 연결되어, 올리고시클릭 기를 형성할 수 있다.

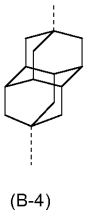
[0267] 더욱 바람직하게는, Y^1, Y^2 및 Y^3 기는 동일하고, CH_2, CH_2-CH_2, CH_2-CH_2-CH_2, CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 또는 치환되지 않은 오르토-페닐렌 기이다.

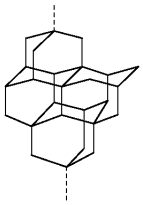
[0268] 식 (2) 의 적합하고 특히 바람직한 기의 예는 아래 제시된 구조 (B-1) 내지 (B-6) 이다:

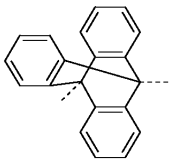

(B-1)

(B-2)

(B-3)


(B-4)


(B-5)


(B-6)

[0269]

[0270] 식에서 점선 결합은 각각의 경우에 이 기의 연결을 나타냄.

[0271] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 치환기 R^B 는 H, M, 1 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 10 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 (여기에서 알킬 기는 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않음), 또는 방향족 또는 헤테로방향족 고리계 (이는 6 내지 24 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 각각의 경우에 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있음) 로부터 선택된다. 더욱 바람직하게는, 치환기 R^B 는 M, 1 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄형 알킬 기 또는 3 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 시클릭 알킬 기 또는 방향족 고리계 (이는 6 내지 12 개의 방향족 고리 원자를 갖고, 하나 이상의 R^1 라디칼로 치환될 수 있으나, 바람직하게는 치환되지 않음) 로부터 선택된다. R^B 가 M 일 때, 본 발명의 화합물 내의 다른 M 기에 관해 위에서 이미 기재된 바와 동일한 선호도가 적용가능하다.

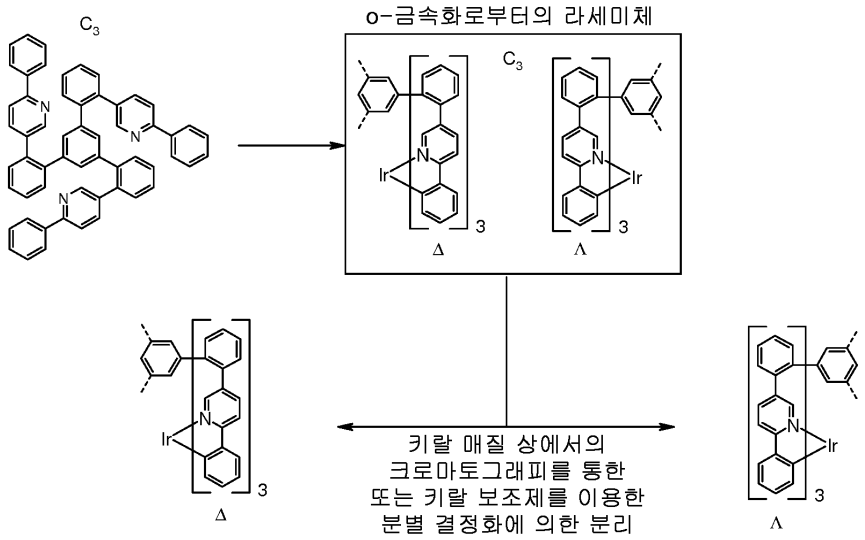
[0272] 본 발명의 화합물은 키랄 구조이다. 착물 및 리간드의 정확한 구조에 따라, 부분입체이성질체 및 여러 쌍의 거울상이성질체의 형성이 가능하다.

[0273] 본 발명의 착물은 상이한 부분입체이성질체 또는 상응하는 라세미체의 혼합물 및 개별 단리된 부분입체이성질체 또는 거울상이성질체 둘 모두를 포함한다.

[0274] 단핵 착물 합성 단위체가 본 발명의 다핵 착물을 형성하는데 사용되는 경우에, 이들은 전형적으로 Δ 및 Λ 이성질체의 라세미체의 형태로 사용된다. 이는 본 발명의 다핵 화합물에서 부분입체이성질체 혼합물, 예를 들어 2핵 화합물의 경우에 Δ,Δ/Λ,Λ 및 (메소)-Δ,Λ 형태를 초래한다. 다르게 언급되지 않으면, 이들은 전환되거나 부분입체이성질체 혼합물로서 추가로 사용된다. 또한, 이들을 크로마토그래피 방법에 의해 또는 분별 결정화에 의해 분리하는 것이 가능하다.

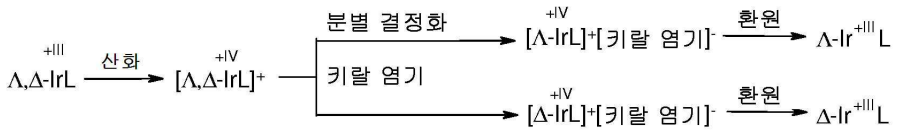
[0275] 단핵 착물 합성 단위체의 거울상이성질체적으로 순수한 Δ 또는 Λ 이성질체가 본 발명의 다핵 착물을 형성하는데 사용되는 경우에, 예를 들어, 2핵 착물을 위해 Δ,Δ 또는 Λ,Λ 또는 (메소)-Δ,Λ 형태를 선택적으로 제조하는 것이 가능하다. 본 발명의 3핵 및 더 높은 다핵 착물에도 또한 동일한 것이 적용된다.

[0276] 그 목적에 필요한 단핵 착물 합성 단위체의 Δ 또는 Λ 이성질체는 다음과 같이 수득될 수 있다. C_3- 또는 C_{3v}-대칭적 리간드가 단핵 착물 합성 단위체의 합성에서 사용되는 경우에, 전형적으로 수득되는 것은 C_3-대칭적 착물의, 즉 Δ 거울상이성질체 및 Λ 거울상이성질체의 라세미 혼합물이다. 이들은 표준 방법 (키랄 재료/칼럼 상에서의 크로마토그래피 또는 결정화에 의한 광학 분해) 에 의해 분리될 수 있다. 이는 세 개의 페닐 피리딘 서브-리간드를 보유하는 C_3-대칭적 리간드의 예를 사용하는 뒤따르는 반응식에서 보여지고, 모든 다른 C_3- 또는 C_{3v}-대칭적 리간드에 또한 유사하게 적용된다.



[0277]

[0278] 부분입체이성질체 염 쌍의 분별 결정화를 통한 광학 분해는 통상적 방법에 의해 실시될 수 있다. 이 목적을 위한 하나의 옵션은 하전되지 않은 Ir(III) 착물을 산화시키고 (예를 들어 퍼옥시드 또는 H_2O_2 로 또는 전기화학 수단에 의해), 그에 따라 생산된 양이온성 Ir(IV) 착물에 거울상이성질체적으로 순수한 단일음이온성 염기 (키랄 염기) 의 염을 첨가하고, 그에 따라 생산된 부분입체이성질체 염을 분별 결정화에 의해 분리하고, 그 후 그들을 환원제 (예를 들어 아연, 히드라진 수화물, 아스코르브산 등) 의 도움으로 환원시켜 거울상이성질체적으로 순수한 하전되지 않은 착물을 제공하는 것이며, 이는 아래에서 도식적으로 보여진다:



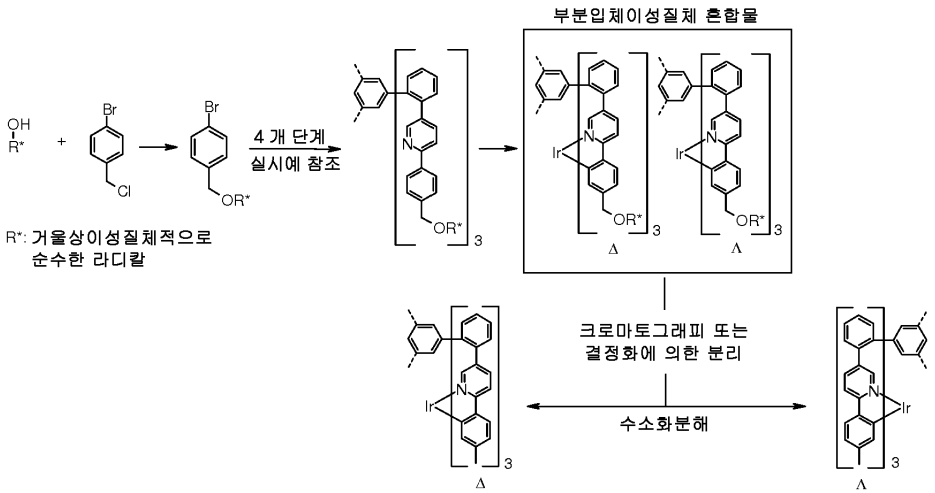
[0279]

[0280] 또한, 거울상이성질체적으로 순수한 또는 거울상이성질체적으로 강화하는 (enriching) 합성이 키랄 매질 (예를 들어 R- 또는 S-1,1-바이나프톨) 에서의 착물화에 의해 가능하다.

[0281] 유사한 과정이 또한 C_s-대칭적 리간드의 착물로 수행될 수 있다.

[0282] C_1-대칭적 리간드가 착물화에서 사용되는 경우에, 전형적으로 수득되는 것은 착물의 부분입체이성질체 혼합물이며, 이는 표준 방법 (크로마토그래피, 결정화) 에 의해 분리될 수 있다.

[0283] 거울상이성질체적으로 순수한 C_3-대칭적 착물은 또한 선택적으로 합성될 수 있으며, 이는 뒤따르는 반응식에서 보여진다. 이 목적을 위해, 거울상이성질체적으로 순수한 C_3-대칭적 리간드가 제조되고 착화되고, 수득된 부분입체이성질체 혼합물이 분리되고 그 후 키랄 기가 탈착된다.



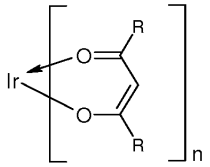
[0284]

[0285] 그에 따라 수득된 단핵 착물 합성 단위체의 Δ 또는 Λ 이성질체는 마지막으로 관능화, 예를 들어 할로겐화 또는 보릴화되고, 그 후 커플링 반응, 예를 들어 스즈키 커플링에 의해 연결되어, 본 발명의 다핵 착물을 제공할 수 있다.

[0286] 위에서 언급된 바람직한 실시양태는 원하는 대로 서로와 조합될 수 있다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서, 위에서 언급된 바람직한 실시양태는 또한 적용된다.

[0287] 본 발명의 착물은 두 개의 경로에 의해 제조될 수 있다. 첫째로, 바이- 또는 폴리시클릭 단위체 B 를 함유하는 리간드 (2-, 4-, 6-, 8-, 10- 또는 12- 자리) 가 제조되고 그 후 금속(들) 또는 금속 단편(들)에 배위될 수 있다. 일반적으로, 이 목적을 위해, 이리듐 또는 백금 염이 상응하는 자유 리간드와 반응된다.

[0288] 그러므로, 본 발명은 상응하는 자유 리간드를 식 (58) 의 금속 알콕시드와, 식 (59) 의 금속 케토케토네이트와, 식 (60) 의 금속 할라이드와 또는 식 (61) 의 금속 카르복실레이트와 반응시키는 것에 의하는 본 발명의 이리듐 착물의 제조 방법을 추가로 제공한다

[0289] $Ir(OR)_3$  $IrHal_3$ $Ir(OOCR)_3$

식 (58) 식 (59) 식 (60) 식 (61)

[0290] 식에서 R 은 위에 제시된 정의를 갖고, Hal = F, Cl, Br 또는 I 이고, 이리듐 반응물은 또한 상응하는 수화물의 형태를 취할 수 있다. R 은 여기에서 바람직하게는 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다.

[0291] 둘 모두의 알콕시드 및/또는 할라이드 및/또는 히드록실 및 케토케토네이트 라디칼을 보유하는 이리듐 화합물을 사용하는 것이 또한 가능하다. 이들 화합물은 또한 하전될 수 있다. 반응물로서 특히 적합한 상응하는 이리듐 화합물이 WO 2004/085449 에 공개되어 있다. 특히 적합한 것은 $[IrCl_2(acac)_2]^-$, 예를 들어 $Na[IrCl_2(acac)_2]$, 리간드로서 아세틸아세토네이트 유도체와의 금속 착물, 예를 들어 $Ir(acac)_3$ 또는 트리스(2,2,6,6-테트라메틸헵탄-3,5-디오나토)이리듐, 및 $IrCl_3 \cdot xH_2O$ (식에서 x 는 전형적으로 2 내지 4 의 수임) 이다.

[0292] 착물의 합성은 바람직하게는 WO 2002/060910 및 WO 2004/085449 에 기재된 바와 같이 수행된다. 이 경우에, 합성은, 예를 들어, 또한 열 또는 광화학 수단에 의해 및/또는 마이크로파 방사에 의해 활성화될 수 있다. 또한, 합성은 또한 오토클레이브에서 상승된 압력 및/또는 상승된 온도에서 수행될 수 있다.

[0293] 반응은 o-금속화될 상응하는 리간드의 용융물에 용매 또는 용융 보조제의 첨가 없이 수행될 수 있다. 용매 또는 용융 보조제를 첨가하는 것이 임의로 가능하다. 적합한 용매는 양성자성 또는 반양성자성 용매 예컨대 지방족 및/또는 방향족 알코올 (메탄올, 에탄올, 이소프로판올, t-부탄올 등), 올리고- 및 폴리알코올 (에틸렌 글리콜, 프로판-1,2-디올, 글리세롤 등), 알코올 에테르 (에톡시에탄올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 등), 에테르 (디- 및 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디페닐 에테르 등), 방향족, 헤테로방향족 및/또는 지방족 탄화수소 (톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 클로로벤젠, 피리딘, 루티딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 트리데칸, 헥사데칸 등), 아미드 (DMF, DMAC 등), 락탐 (NMP), 술폭시드 (DMSO) 또는 술폰 (디메틸 술폰, 술포란 등) 이다. 적합한 용융 보조제는 실온에서 고체 형태이지만 반응 혼합물이 가열될 때 용융하고 반응물을 용해시켜, 균일한 용융물을 형성하는 화합물이다. 특히 적합한 것은 바이페닐, m-테르페닐, 트리페닐, R- 또는 S-바이나프톨 또는 아니면 상응하는 라세미체, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-비스페녹시벤젠, 트리페닐 포스핀 옥시드, 18-크라운-6, 페놀, 1-나프톨, 하이드로퀴논 등이다. 특히 본원에서 바람직한 것은 하이드로퀴논의 사용이다.

[0294] 대안적으로, 할로겐 또는 보론산 또는 보로닉 에스테르 기로 관능화된 하나 이상의 금속 착물이 적절히 관능화된 $[[Ar]_p\text{-}B]\text{-}R^B$ 단위체(들)과 또는 관능화된 Ar 및 B 단위체의 혼합물과 커플링 반응, 바람직하게는 스즈키 커플링으로 반응되어, 본 발명의 화합물을 제공할 수 있다. 이의 추가의 세부사항은 실시예로부터 추론될 수 있다.

[0295] 이들 과정, 필요한 경우에 뒤따르는 정제, 예를 들어 재결정화 또는 승화에 의해, 식 (1) 의 본 발명의 화합물

을, 바람직하게는 99% 초과의, 높은 순도 (^{1}H NMR 및/또는 HPLC 에 의해 확인됨) 로 수득하는 것이 가능하다.

[0296] 본 발명의 금속 착물은 또한 적합한 치환에 의해, 예를 들어 비교적 긴 알킬 기 (약 4 내지 20 개의 탄소 원자), 특히 분지형 알킬 기, 또는 임의로 치환된 아릴 기, 예를 들어 자일릴, 메시틸 또는 분지형 테르페닐 또는 콰테르페닐 기에 의해 가용성으로 될 수 있다. 금속 착물의 용해도에서 뚜렷한 개선을 초래하는 또다른 특별한 방법은, 예를 들어, 위에 개시된 식 (51) 내지 (57) 에 의해 보여진 바와 같은 융합된 지방족 기의 사용이다. 그러한 화합물은 그 때 용액으로부터 착물을 가공할 수 있는 충분한 농도에서 실온에서 표준 유기 용매, 예를 들어 톨루엔 또는 자일렌에서 가용성이다. 이들 가용성 화합물은, 예를 들어 프린팅 방법에 의해, 용액으로부터 가공하는데 특히 양호한 적합성을 갖는다.

[0297] 본 발명의 화합물은 또한 중합체와 혼합되거나 또는 중합체 내에 공유적으로 통합될 수 있다. 이는 특히 반응성 이탈 기, 예컨대 브롬, 요오드, 염소, 보론산 또는 보로닉 에스테르에 의해, 또는 반응성, 중합가능한 기, 예컨대 올레핀 또는 옥세탄에 의해 치환된 화합물에서 가능하다. 이들은 상응하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머의 생산을 위한 단량체로서 사용될 수 있다. 올리고머화 또는 중합은 바람직하게는 할로겐 관능기 또는 보론산 관능기를 통해 또는 중합가능한 기를 통해 실시된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 화합물은, 그것이 올리고머, 덴드리머 또는 중합체에서 사용될 때, 그 안의 말단 기로서 사용된다.

[0298] 본 발명은 그러므로 위에 상세히 기재된 본 발명의 화합물 중 하나 이상을 함유하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머로서, 중합체, 올리고머 또는 덴드리머에 대한 본 발명의 화합물의 하나 이상의 결합이 존재하는 올리고머, 중합체 또는 덴드리머를 추가로 제공한다. 본 발명의 화합물의 연결에 따라서, 그것은 그러므로 올리고머 또는 중합체의 측쇄를 형성하거나 주쇄 내에 연결되거나 또는 말단 기를 구성한다. 중합체, 올리고머 또는 덴드리머는 접합되거나, 부분적으로 접합되거나 또는 접합되지 않을 수 있다. 올리고머 또는 중합체는 선형, 분지형 또는 수지상일 수 있다. 올리고머, 덴드리머 및 중합체에서 본 발명의 화합물의 반복 단위체는 위에서 기재된 바와 동일한 선호도에 적용된다.

[0299] 예를 들어 스핀-코팅에 의한 또는 프린팅 방법에 의한, 액체 상으로부터 본 발명의 금속 착물의 가공을 위해, 본 발명의 금속 착물의 제형이 요구된다. 이들 제형은, 예를 들어, 용액, 분산물 또는 에멀전일 수 있다.

이 목적을 위해, 둘 이상의 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 적합하고 바람직한 용매는, 예를 들어, 톨루엔, 아니솔, o-, m- 또는 p-자일렌, 메틸 벤조에이트, 메시틸렌, 테트랄린, 베라트롤, THF, 메틸-THF, THP, 클로로벤젠, 디옥산, 페녹시톨루엔, 특히 3-페녹시톨루엔, (-)-퀜촌, 1,2,3,5-테트라메틸벤젠, 1,2,4,5-테트라메틸벤젠, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸벤조티아졸, 2-페녹시에탄올, 2-피롤리디논, 3-메틸아니솔, 4-메틸아니솔, 3,4-디메틸아니솔, 3,5-디메틸아니솔, 아세토페논, α-테르피네올, 벤조티아졸, 부틸 벤조에이트, 큐멘, 시클로헥산올, 시클로헥사논, 시클로헥실벤젠, 데칼린, 도데실벤젠, 에틸 벤조에이트, 인단, NMP, p-시멘, 페네톨, 1,4-디이소프로필벤젠, 디벤질 에테르, 디에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 부틸 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 2-이소프로필나프탈렌, 펜틸벤젠, 헥실벤젠, 헵틸벤젠, 옥틸벤젠, 1,1-비스(3,4-디메틸페닐)에탄, 헥사메틸인단, 2-메틸바이페닐, 3-메틸바이페닐, 1-메틸나프탈렌, 1-에틸나프탈렌, 에틸 옥타노에이트, 디에틸 세바케이트, 옥틸 옥타노에이트, 헵틸벤젠, 멘틸 이소발레레이트, 시클로헥실 헥사노에이트 또는 이들 용매의 혼합물이다.

[0300] 본 발명은 그러므로 적어도 하나의 본 발명의 화합물 및 적어도 하나의 추가의 화합물을 포함하는 제형을 추가로 제공한다. 추가의 화합물은, 예를 들어, 용매, 특히 위에서 언급된 용매 중 하나 또는 이들 용매의 혼합물일 수 있다. 추가의 화합물은 대안적으로 전자 소자에서 마찬가지로 사용되는 추가의 유기 또는 무기 화합물, 예를 들어 매트릭스 재료일 수 있다. 이러한 추가의 화합물은 또한 중합체성일 수 있다.

[0301] 위에서 기재된 본 발명의 금속 착물 또는 위에서 상세히 기재된 바람직한 실시양태가 활성 성분으로서 또는 산소 증감제로서 전자 소자에서 또는 광촉매작용에서 사용될 수 있다. 본 발명은 따라서 전자 소자에서 또는 산소 증감제로서 또는 광촉매작용에서의 본 발명의 화합물의 용도를 추가로 제공한다. 본 발명은 적어도 하나의 본 발명의 화합물을 포함하는 전자 소자를 추가로 제공한다.

[0302] 전자 소자는 애노드, 캐소드 및 적어도 하나의 층을 포함하는 임의의 소자를 의미하는 것으로 이해되며, 상기 층은 적어도 하나의 유기 또는 유기금속성 화합물을 포함한다. 본 발명의 전자 소자는 따라서 애노드, 캐소드 및 적어도 하나의 본 발명의 금속 착물을 함유하는 적어도 하나의 층을 포함한다. 바람직한 전자 소자는 적어도 하나의 층에 적어도 하나의 본 발명의 금속 착물을 포함하는 유기 전계발광 소자 (OLED, PLED), 유기 집적 회로 (O-IC), 유기 전계 효과 트랜지스터 (O-FET), 유기 박막 트랜지스터 (O-TFT), 유기 발광 트랜지스터

(O-LET), 유기 태양 전지 (O-SC) (후자는 순수하게 유기 태양 전지 및 염료-감응형 태양 전지 둘 모두를 의미하는 것으로 이해된다), 유기 광학 검출기, 유기 광수용체, 유기 전계 켄치 소자 (O-FQD), 발광 전기화학 전지 (LEC), 산소 센서 및 유기 레이저 다이오드 (O-레이저) 로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 것은 유기 전계발광 소자이다. 활성 성분은 일반적으로 애노드와 캐소드 사이에 도입되는 유기 또는 무기 재료, 예를 들어 전하 주입, 전하 수송 또는 전하 차단제 재료, 그러나 특히 방사 재료 및 매트릭스 재료이다.

본 발명의 화합물은 유기 전계발광 소자에서 방사 재료로서 특히 양호한 특성을 나타낸다. 본 발명의 바람직한 실시양태는 그러므로 유기 전계발광 소자이다. 또한, 본 발명의 화합물은 단일항 산소의 생산을 위해 또는 광촉매작용에서 사용될 수 있다. 특히 금속이 루테늄일 때, 바람직한 것은 염료-감응형 태양 전지 ("그래첼 전지") 에서 광감작제로서의 용도이다.

[0303] 유기 전계발광 소자는 캐소드, 애노드 및 적어도 하나의 방사 층을 포함한다. 이들 층 외에도, 그것은 추가의 층, 예를 들어 각각의 경우에 하나 이상의 정공 주입 층, 정공 수송 층, 정공 차단제 층, 전자 수송 층, 전자 주입 층, 여기자 차단제 층, 전자 차단제 층, 전하 생성 층 및/또는 유기 또는 무기 p/n 접합부를 포함할 수 있다. 이 때, 하나 이상의 정공 수송 층이, 예를 들어 금속 산화물 예컨대 MoO_3 또는 WO_3 로 또는 (퍼)플루오르화된 전자-결핍성 방향족 시스템으로 p-도핑되는 것, 및/또는 하나 이상의 전자 수송 층이 n-도핑되는 것이 가능하다. 두 개의 방사 층 사이에 중간층이 도입되는 것이 또한 가능하며, 이들은, 예를 들어, 여기자-차단 기능을 갖고/갖거나 전계발광 소자에서 전하 균형을 제어한다. 그러나, 이들 층 모두가 반드시 존재할 필요가 있는 것은 아니라는 점에 주목해야 한다.

[0304] 이 경우에, 유기 전계발광 소자가 방사 층을 함유하는 것, 또는 그것이 복수의 방사 층을 함유하는 것이 가능하다. 복수의 방사 층이 존재하는 경우에, 이들은 바람직하게는 전체적으로 380 nm 내지 750 nm 의 여러 방사 최대를 가지며, 그에 따라 전체적 결과는 백색 방사이다; 다시 말하면, 형광을 발하거나 또는 인광을 발하는 다양한 방사 화합물이 방사 층에서 사용된다. 특히 바람직한 것은 세 개의 층이 청색, 녹색 및 주황색 또는 적색 방사를 나타내는 3-층 시스템 (기본 구조에 관해, 예를 들어, WO 2005/011013 참조), 또는 세 개 초과의 방사 층을 갖는 시스템이다. 시스템은 또한 하나 이상의 층은 형광을 발하고 하나 이상의 다른 층은 인광을 발하는 하이브리드 시스템일 수 있다. 탠덤 OLED 는 또한 백색-방사 OLED 에 특히 적합하다. 백색-방사 유기 전계발광 소자는 조명 응용물에 또는 색 필터와 함께 풀-컬러 디스플레이에 사용될 수 있다.

[0305] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 유기 전계발광 소자는 본 발명의 금속 착물을 방사 화합물로서 하나 이상의 방사 층에 포함한다.

[0306] 본 발명의 금속 착물이 방사 층에서 방사 화합물로서 사용될 때, 그것은 바람직하게는 하나 이상의 매트릭스 재료와의 조합으로 사용된다. 본 발명의 금속 착물과 매트릭스 재료의 혼합물은 방사체와 매트릭스 재료의 전체 혼합물에 기초하여 0.1 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 3 중량% 내지 40 중량%, 특히 5 중량% 내지 25 중량% 의 본 발명의 금속 착물을 함유한다. 따라서, 혼합물은 방사체와 매트릭스 재료의 전체 혼합물에 기초하여 99.9 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 99 중량% 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 97 중량% 내지 60 중량%, 특히 95 중량% 내지 75 중량% 의 매트릭스 재료를 함유한다.

[0307] 사용되는 매트릭스 재료는 일반적으로 선행 기술에 따른 목적에 관해 알려져 있는 임의의 재료일 수 있다. 매트릭스 재료의 삼중항 수준은 바람직하게는 방사체의 삼중항 수준보다 더 높다.

[0308] 본 발명의 화합물에 적합한 매트릭스 재료는 케톤, 포스핀 옥시드, 술폭시드 및 술폰 (예를 들어 WO 2004/013080, WO 2004/093207, WO 2006/005627 또는 WO 2010/006680 에 따름), 트리아릴아민, 카르바졸 유도체, 예를 들어 CBP (N,N-비스카르바졸릴바이페닐), m-CBP 또는 카르바졸 유도체 (WO 2005/039246, US 2005/0069729, JP 2004/288381, EP 1205527, WO 2008/086851 또는 US 2009/0134784 에 공개됨), 인돌로카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 인데노카르바졸 유도체 (예를 들어 WO 2010/136109 또는 WO 2011/000455 에 따름), 아자카르바졸 (예를 들어 EP 1617710, EP 1617711, EP 1731584, JP 2005/347160 에 따름), 이극성 매트릭스 재료 (예를 들어 WO 2007/137725 에 따름), 실란 (예를 들어 WO 2005/111172 에 따름), 아자보롤 또는 보로닉 에스테르 (예를 들어 WO 2006/117052 에 따름), 디아자실롤 유도체 (예를 들어 WO 2010/054729 에 따름), 디아자포스폴 유도체 (예를 들어 WO 2010/054730 에 따름), 트리아진 유도체 (예를 들어 WO 2010/015306, WO 2007/063754 또는 WO 2008/056746 에 따름), 아연 착물 (예를 들어 EP 652273 또는 WO 2009/062578 에 따름), 디벤조푸란 유도체 (예를 들어 WO 2009/148015 또는 WO 2015/169412 에 따름), 또는 가교된 카르바졸 유도체 (예를 들어 US 2009/0136779, WO 2010/050778, WO 2011/042107 또는 WO 2011/088877 에 따름) 이다.

[0309] 복수의 상이한 매트릭스 재료, 특히 적어도 하나의 전자-전도 매트릭스 재료 및 적어도 하나의 정공-전도 매트릭스 재료를 혼합물로서 사용하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 본 발명의 금속 착물을 위한 혼합 매트릭스로서 바람직한 조합은, 예를 들어, 방향족 케톤, 트리아진 유도체 또는 포스핀 옥시드 유도체와 트리아릴아민 유도체 또는 카르바졸 유도체의 사용이다. 또한 바람직한 것은 전하-수송 매트릭스 재료 및, 만약에 있다면, 전하 수송에 유의하게 관여하지 않는 전기적 불활성 매트릭스 재료의 혼합물의 사용이다 (예를 들어, WO 2010/108579 에 기재된 바와 같음). 또한 바람직한 것은 두 개의 전자-수송 매트릭스 재료, 예를 들어 트리아진 유도체 및 락탐 유도체의 사용이다 (예를 들어, WO 2014/094964 에 기재된 바와 같음).

[0310] 추가로 바람직한 것은 둘 이상의 삼중항 방사체의 혼합물과 함께 매트릭스의 사용이다. 이 경우에, 더 짧은 파 방사 스펙트럼을 갖는 삼중항 방사체는 더 긴 파 방사 스펙트럼을 갖는 삼중항 방사체를 위한 코-매트릭스로서의 역할을 한다. 예를 들어, 본 발명의 금속 착물을 더 긴 파-방사 삼중항 방사체를 위한, 예를 들어 녹색- 또는 적색-방사 삼중항 방사체를 위한 코-매트릭스로서 사용하는 것이 가능하다. 이 경우에, 더 짧은 파- 및 더 긴 파-방사 금속 착물 둘 모두가 본 발명의 화합물일 때가 또한 바람직할 수 있다.

[0311] 본 발명의 금속 착물은 또한 전자 소자에서 다른 기능으로, 예를 들어 정공 수송 재료로서 정공 주입 또는 수송 층에서, 전하 생성 재료로서, 전자 차단제 재료로서, 정공 차단제 재료로서 또는 전자 수송 재료로서, 예를 들어 전자 수송 층에서 사용될 수 있다. 본 발명의 금속 착물을 다른 인광 금속 착물을 위한 매트릭스 재료로서 방사 층에서 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0312] 바람직한 캐소드는 낮은 일함수를 갖는 금속, 금속 합금 또는 다양한 금속, 예를 들어 알칼리 토금속, 알칼리 금속, 주족 금속 또는 란탄족원소 (예를 들어 Ca, Ba, Mg, Al, In, Mg, Yb, Sm 등) 로 구성되는 다층 구조이다. 부가적으로 적합한 것은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 및 은으로 구성되는 합금, 예를 들어 마그네슘 및 은으로 구성되는 합금이다. 다층 구조의 경우에, 언급된 금속 외에도, 상대적으로 높은 일함수를 갖는 추가의 금속, 예를 들어 Ag 을 사용하는 것이 또한 가능하며, 이 경우에 금속의 조합 예컨대, 예를 들어, Mg/Ag, Ca/Ag 또는 Ba/Ag 이 일반적으로 사용된다. 금속성 캐소드와 유기 반도체 사이에 높은 유전 상수를 갖는 재료의 얇은 중간층을 도입하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 이 목적을 위해 유용한 재료의 예는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 플루오라이드, 뿐만 아니라 상응하는 옥시드 또는 카르보네이트 (예를 들어 LiF, Li_2O, BaF_2, MgO, NaF, CsF, Cs_2CO_3 등) 이다. 마찬가지로 이 목적을 위해 유용한 것은 유기 알칼리 금속 착물, 예를 들어 Liq (리튬 퀴놀리네이트) 이다. 이러한 층의 층 두께는 바람직하게는 0.5 내지 5 nm 이다.

[0313] 바람직한 애노드는 높은 일함수를 갖는 재료이다. 바람직하게는, 애노드는 진공에 비해 4.5 eV 초과의 일함수를 갖는다. 첫째로, 높은 산화환원 전위를 갖는 금속, 예를 들어 Ag, Pt 또는 Au 이 이 목적을 위해 적합하다. 둘째로, 금속/금속 산화물 전극 (예를 들어 Al/Ni/NiO_x, Al/PtO_x) 이 또한 바람직할 수 있다. 일부 응용에서, 유기 재료의 조사 (O-SC) 또는 광의 방사 (OLED/PLED, O-레이저) 를 가능하게 하기 위해서 전극 중 적어도 하나는 투명하거나 또는 부분적으로 투명해야 한다. 바람직한 애노드 재료는 여기에서 전도성 혼합 금속 산화물이다. 특히 바람직한 것은 인듐 주석 산화물 (ITO) 또는 인듐 아연 산화물 (IZO) 이다. 추가로 바람직한 것은 전도성 도핑된 (doped) 유기 재료, 특히 전도성 도핑된 중합체, 예를 들어 PEDOT, PANI 또는 이들 중합체의 유도체이다. p-도핑된 정공 수송 재료가 애노드에 정공 주입 층으로서 적용될 때가 추가로 바람직하며, 그 경우에 적합한 p-도판트는 금속 산화물, 예를 들어 MoO_3 또는 WO_3, 또는 (퍼)플루오르화된 전자-결핍성 방향족 시스템이다. 추가의 적합한 p-도판트는 HAT-CN (헥사시아노헥사아자트리페닐렌) 또는 화합물 NPD9 (Novaled 로부터) 이다. 그러한 층은 낮은 HOMO, 즉 규모 (magnitude) 의 면에서 큰 HOMO 를 갖는 재료 내로의 정공 주입을 단순화시킨다.

[0314] 추가의 층에서, 일반적으로 층에 관한 선행 기술에 따라 사용되는 임의의 재료를 사용하는 것이 가능하고, 통상의 기술자는, 발명의 재능을 발휘하지 않고, 전자 소자에서 이들 재료 중 임의의 것을 본 발명의 재료와 조합할 수 있다.

[0315] 소자는 따라서 (본 출원에 따라) 구조화되고, 접촉-연결되고, 마지막으로 밀봉 실링되며, 그 이유는 그러한 소자의 수명이 물 및/또는 공기의 존재 하에 심하게 단축되기 때문이다.

[0316] 부가적으로 바람직한 것은 하나 이상의 층이 승화 과정에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자이다. 이 경우에, 재료는 진공 승화 시스템에서 전형적으로 10^{-5} mbar 미만, 바람직하게는 10^{-6} mbar 미만

의 초기 압력에서 증착에 의해 적용된다. 초기 압력이 훨씬 더 낮은 또는 훨씬 더 높은, 예를 들어 10^{-7} mbar 미만인 것이 또한 가능하다.

[0317] 또한 바람직한 것은 하나 이상의 층이 OVPD (유기 증기 상 침적) 방법에 의해 또는 캐리어 가스 승화에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자이다. 이 경우에, 재료는 10^{-5} mbar 내지 1 bar 의 압력에서 적용된다. 이러한 방법의 특수한 경우는 재료가 노즐에 의해 직접 적용되고 그에 따라 구조화되는 OVJP (유기 증기 제트 프린팅) 방법이다.

[0318] 부가적으로 바람직한 것은 하나 이상의 층이 용액으로부터, 예를 들어 스핀-코팅에 의해, 또는 임의의 프린팅 방법, 예를 들어 스크린 프린팅, 플렉소그래픽 프린팅, 오프셋 프린팅 또는 노즐 프린팅, 그러나 더욱 바람직하게는 LITI (광-유도 열 이미징, 열 전사 프린팅) 또는 잉크젯 프린팅에 의해, 생성되는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자이다. 이 목적을 위해, 예를 들어, 적합한 치환을 통해 수득되는, 가용성 화합물이 필요하다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 화합물을 포함하는 층은 용액으로부터 적용된다.

[0319] 유기 전계발광 소자는 또한 하나 이상의 층을 용액으로부터 적용하고 하나 이상의 다른 층을 증착에 의해 적용하여 하이브리드 시스템으로서 생산될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 금속 착물 및 매트릭스 재료를 포함하는 방사 층을 용액으로부터 적용하고, 정공 차단제 층 및/또는 전자 수송 층을 거기에 증착에 의해 감압 하에 적용하는 것이 가능하다.

[0320] 이들 방법은 일반적 의미에서 당업자에게 알려져 있고, 당업자에 의해 어려움 없이 식 (1) 의 화합물 또는 상기 바람직한 실시양태를 포함하는 유기 전계발광 소자에 적용될 수 있다.

[0321] 본 발명의 전자 소자, 특히 유기 전계발광 소자는 선행 기술에 하기 놀라운 이점 중 하나 이상으로 주목할 만하다:

[0322] 1. 본 발명의 금속 착물은 배향된 방사를 보인다. 이는 부품으로부터의 광의 개선된 아웃커플링을 통한 높은 양자 효율 및 그에 따라 OLED 의 더 높은 효율을 가능하게 한다. 이는 또한 수명의 증가를 허용하며, 그 이유는 OLED 가 더 낮은 전류로 작동될 수 있기 때문이다.

[0323] 2. 본 발명의 금속 착물은 매우 높은 수율 및 매우 높은 순도로 예외적으로 짧은 반응 시간으로 및 비교적 낮은 반응 온도에서 합성될 수 있다.

[0324] 3. 본 발명의 금속 착물은 우수한 열 안정성을 갖는다.

[0325] 4. 본 발명의 금속 착물은 열 및 광화학 fac/mer 이성질체화 및 mer/fac 이성질체화를 나타내지 않으며, 이는 이들 착물의 사용에서 이점을 초래한다. 이는 특히 다발형 착물의 경우에 적용된다.

[0326] 5. 본 발명의 금속 착물 중 일부는 매우 좁은 방사 스펙트럼을 가지며, 이는 방사에서 높은 색 순도를 초래하며, 이는 디스플레이 응용에서 특히 바람직하다.

[0327] 6. 본 발명의 금속 착물을 방사 재료로서 포함하는 유기 전계발광 소자는 매우 양호한 수명을 갖는다.

[0328] 7. 본 발명의 금속 착물을 방사 재료로서 포함하는 유기 전계발광 소자는 우수한 효율을 갖는다.

[0329] 이들 위에서 언급된 이점에는 추가의 전자 특성의 열화가 동반되지 않는다.

[0330] 본 발명은 하기 실시예에 의해 상세히 설명되며, 본 발명을 실시예에 의해 제한할 의도는 없다. 당업자는, 발명의 재능을 발휘하지 않고, 제시된 세부사항을 사용하여, 본 발명의 추가의 전자 소자를 생산하고 그에 따라 본 발명을 청구된 전체 범위에 걸쳐 실시할 수 있을 것이다.

[0331] **실시예:**

[0332] **오비탈 에너지 및 전자 상태를 확인하기 위한 일반적 방법**

[0333] 재료의 HOMO 및 LUMO 에너지 및 삼중항 수준 및 단일항 수준은 양자-화학 계산을 통해 확인한다. 이 목적을 위해, 본 경우에, "Gaussian09, Revision D.01" 소프트웨어 패키지 (Gaussian Inc.) 를 사용한다. 금속 없는 유기 물질의 계산을 위해 ("org." 방법으로 언급됨), 기하학 최적화를 첫째로 반경험적 방법 AM1 (Gaussian 입력 라인 "# AM1 opt") 에 의해 전하 0 및 다중도 1 로 수행한다. 후속적으로, 최적화된 기하학에 기초하여, 단일-점 에너지 계산을 전자 바닥 상태 및 삼중항 수준에 대해 수행한다. 이는 TDDFT (시간 의존적 밀도 함수 이론) 방법 B3PW91 을 사용하여 6-31G(d) 기초 세트 (Gaussian 입력 라인 "# B3PW91/6-31G(d) td=(50-

50,nstates=4)") (전하 0, 다중도 1) 로 수행한다. 유기금속성 화합물의 경우에 ("M-org." 방법으로 언급됨), Hartree-Fock 방법 및 LanL2MB 기초 세트 (Gaussian 입력 라인 "# HF/LanL2MB opt") (전하 0, 다중도 1) 에 의해 기하학을 최적화한다. 에너지 계산을, 위에서 기재된 바와 같이, 유기 물질에 관한 것과 유사하게 수행하며, 다르게 한 점은 "LanL2DZ" 기초 세트를 금속 원자에 사용하고 "6-31G(d)" 기초 세트 (Gaussian 입력 라인 "#B3PW91/gen pseudo=lanl2 td=(50-50,nstates=4)") 를 리간드에 사용한 점이다. 에너지 계산으로부터, HOMO 은 두 개의 전자에 의해 점유되는 마지막 오비탈 (알파 occ. 고유치) 로서 수득되고 LUMO 은 첫번째 비점유 오비탈 (알파 virt. 고유치) 로서 Hartree 단위로 수득되며, 여기에서 HEh 및 LEh 는 각각 HOMO 에너지 (Hartree 단위) 및 LUMO 에너지 (Hartree 단위) 를 나타낸다. 이를 사용하여 하기와 같이 HOMO 및 LUMO 값 (단위: 전자 볼트) 을 확인하고, 시클릭 전압전류법 측정에 의해 보정한다:

[0334] HOMO(eV) = (HEh*27.212)*0.8308-1.118

[0335] LUMO(eV) = (LEh*27.212)*1.0658-0.5049

[0336] 이들 값은 재료의 HOMO 및 LUMO 로서 여겨질 것이다.

[0337] 재료의 삼중항 수준 T1 은 양자-화학 에너지 계산에 의해 발견되는 최저 에너지를 갖는 삼중항 상태의 상대 여기 에너지 (단위: eV) 로서 정의된다.

[0338] 재료의 단일항 수준 S1 은 양자-화학 에너지 계산에 의해 발견되는 두번째-최저 에너지를 갖는 단일항 상태의 상대 여기 에너지 (단위: eV) 로서 정의된다.

[0339] 에너지 최저 단일항 상태는 S0 로서 언급된다.

[0340] 본원에 기재된 방법은 사용되는 소프트웨어 패키지에 독립적이고 항상 동일한 결과를 제공한다. 이 목적을 위해 빈번히 이용되는 프로그램의 예는 "Gaussian09" (Gaussian Inc.) 및 Q-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.) 이다. 본 경우에, 에너지는 소프트웨어 패키지 "Gaussian09, Revision D.01" 를 사용하여 계산된다.

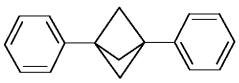
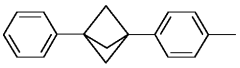
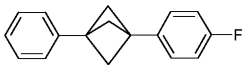
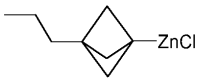
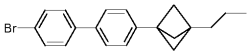
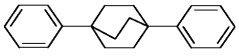
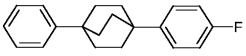
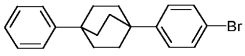
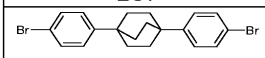
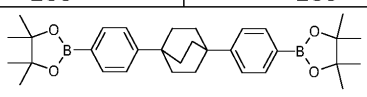
[0341] 이어지는 합성은, 다르게 언급되지 않으면, 건조된 용매에서 보호성 기체 분위기 하에 수행된다. 금속 착물은 또한 광을 배제하거나 또는 황색 광 하에 취급된다. 용매 및 시약은, 예를 들어, Sigma-ALDRICH 또는 ABCR 로부터 구입할 수 있다. 꺾쇠괄호 안의 각각의 수치 또는 개별 화합물에 관해 인용된 숫자는 문헌으로부터 알려진 화합물의 CAS 번호에 관한 것이다.

[0342] **A. 유기 신톤**

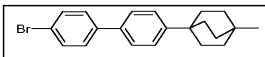
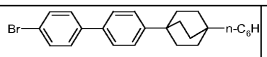
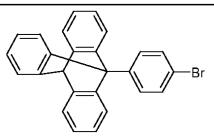
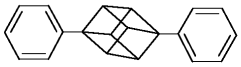
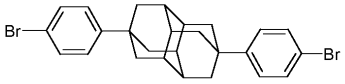
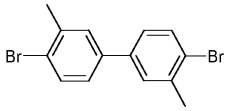
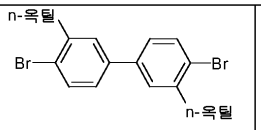
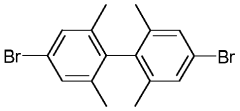
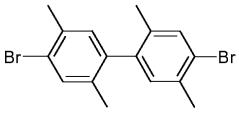
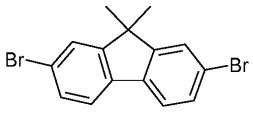
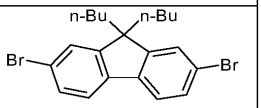
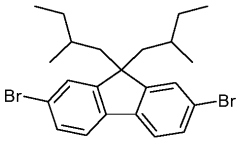
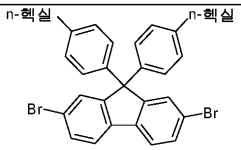
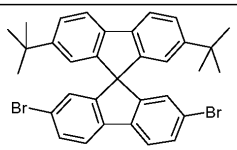
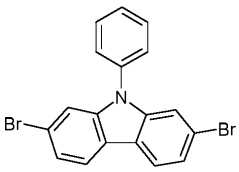
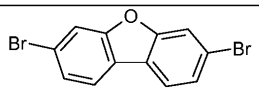
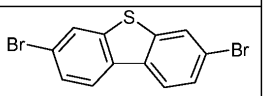
[0343] **1. 문헌으로부터 알려진 신톤 LS**

[0344] 하기 신톤은 문헌으로부터 알려져 있고, 본 발명의 화합물의 제조에 사용된다:

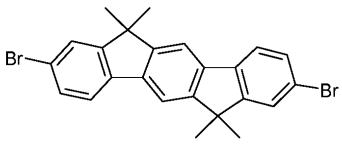
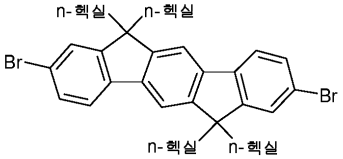
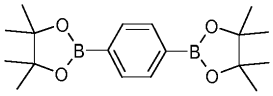
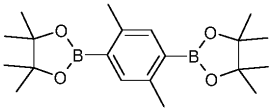
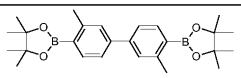
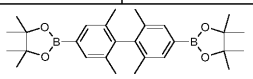
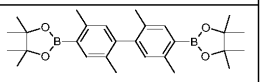
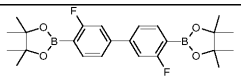
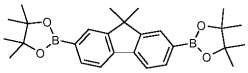
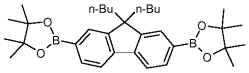
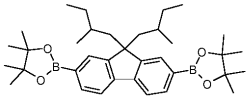
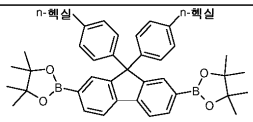
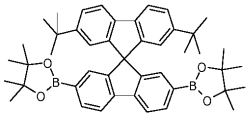
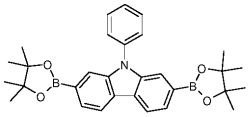
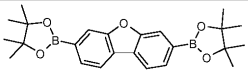
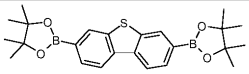
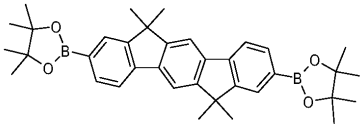
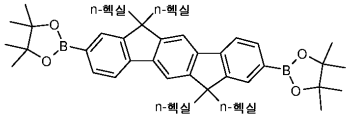
[0345]

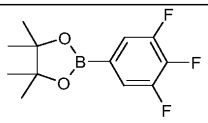
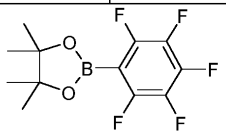
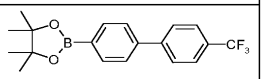
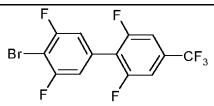
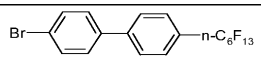
 245508-15-0 LS1	 271767-93-2 LS2	 271767-92-1 LS3
936502-32-8 LS4	 1364397-29-4 LS5	 271768-10-6 LS6
 23062-63-7 LS7	 68756-32-1 LS8	 1253571-34-4 LS9
 33732-71-7 LS10	 178742-53-5 LS11	

[0346]

 76921-39-6 LS12	 76937-43-4 LS13	 162259-31-6 LS14
 133180-91-3 LS15	 167013-15-2 LS16	
 61794-96-5 LS100	 450398-41-1 LS101	 22409-76-3 LS102
 492434-55-6 LS103	 28320-32-3 LS104	 188200-91-1 LS105
 500343-25-9 LS106	 1059179-65-5 LS107	 439791-57-8 LS108
 444796-09-2 LS109	 67019-91-4 LS110	 83834-10-0 LS111

[0347]

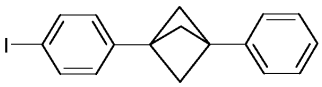
 822705-64-1 LS112	 822705-69-6 LS113	
 99770-93-1 LS200	 303006-89-5 LS201	
 1422986-81-9 LS202	 1449715-08-5 LS203	 1399191-76-4 LS204
 1515948-43-2 LS205	 325129-69-9 LS206	 355135-06-7 LS207
 491880-74-1 LS208	 1206875-64-0 LS209	 774611-20-0 LS210
 1035631-57-2 LS211	 1821662-15-0 LS212	 1378383-16-4 LS213
	 1210388-13-8	

1563177-81-2 LS214		LS215
 827614-70-0 LS216	 325142-81-2 LS217	 1381958-89-9 LS218
 1469898-34-7 LS219	 87415-27-8 LS220	

[0348]

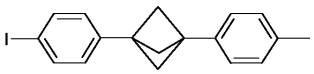
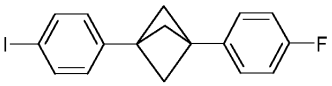
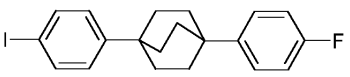
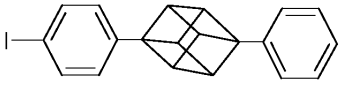
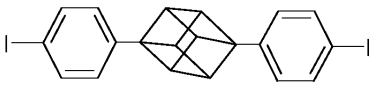
[0349] 2. 요오드화에 의한 요오드화물의 합성

[0350] 실시예 S1:

[0351] 

[0352] 암흑 속에서 1000 ml 의 클로로포름 중 22.0 g (100 mmol) 의 LS1 의 용액에 43.0 g (100 mmol) 의 비스(트리플루오로아세톡시)요오도벤젠 [2712-78-9] 및 그 후 12.7 g (50 mmol) 의 요오드 [7553-56-2] 를 첨가하고, 혼합물을 실온에서 2 h 동안 교반한다. 반응 혼합물을 교반하면서 500 ml 의 포화 소듐 티오설페이트 용액에 붓고, 추가의 10 min 동안 교반한다. 유기 상을 제거하고, 마그네슘 설페이트 위에서 건조시킨다. 건조제를 여과해내고, 여과물을 농축 건조시킨다. 잔류물을 플래시 크로마토그래피 (Axel Semrau 로부터의 Combiflash Torrent) 에 의해 정제한다. 수율: 7.6 g (22 mmol), 22%; 순도: ^{1}H NMR 에 의해 95%.

[0353] 하기 화합물을 유사한 방식으로 제조할 수 있다:

실시예	반응물 생성물	수율
S2	LS2 	68%
S3	LS3 	72%
S4	LS8 	76%
S5	LS15 	54%
S6	LS15, 50 mmol 	77%

[0354]

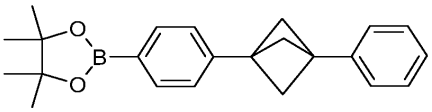
[0355] 3. 보릴화에 의한 보로닉 에스테르의 합성

[0356] **일반적 방법:**

[0357] 100 mmol 의 일브롬화물/-요오드화물 또는 50 mmol 의 이브롬화물/-요오드화물, 105 mmol 의 비스(피나콜라토)디보란 [73183-34-3], 200 mmol 칼륨 아세테이트 [127-08-2], 무수, 및 300 ml 의 디옥산의 혼합물에, 교반하면서, 2 mmol 의 트리시클로헥실포스핀 [2622-14-2] 및 1 mmol 의 팔라듐(II) 아세테이트 [3375-31-3] 를 첨가하고, 그 후 혼합물을 100℃ 에서 16 h 동안 교반한다. 냉각 후에, 디옥산을 감압 하에 실질적으로 제거하고, 잔류물을 500 ml 의 톨루엔에 녹이고, 300 ml 의 물로 3 회 및 300 ml 의 포화 NaCl 용액으로 1 회 세정하고, 유기 상을 마그네슘 설페이트 위에서 건조시킨다. 건조제를 셀라이트 층을 통해 톨루엔 슬러리의 형태로 여과해내고 톨루엔을 감압 하에 제거한 후에, 잔류물을 에틸 아세테이트/메탄올로부터 2 회 재결정화시킨다.

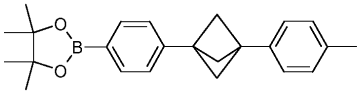
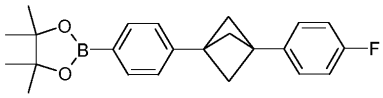
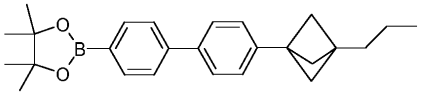
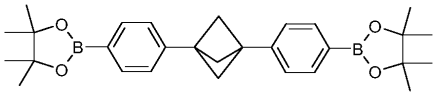
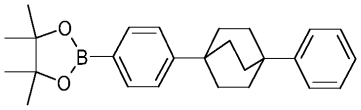
올리고머 또는 중합체의 제조에서 단량체로서 사용되는 이러한 방식으로 수득된 디보로닉 에스테르를 반복된 재결정화 및 후속적 승화에 의해 HPLC 에 의한 > 99.9% 의 순도를 갖게 한다.

[0358] **실시예 S20:**

[0359] 

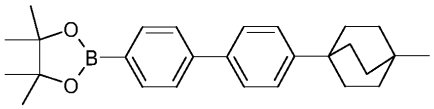
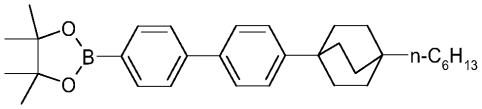
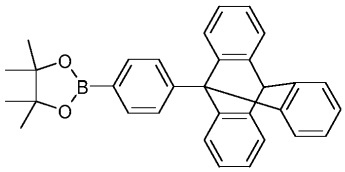
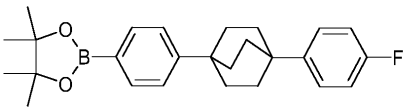
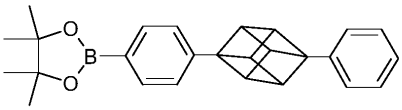
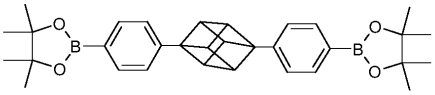
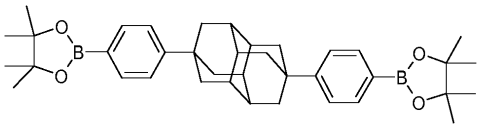
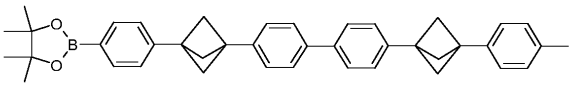
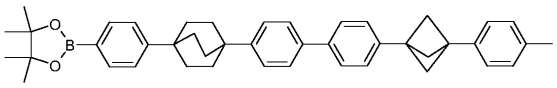
[0360] 34.6 g (100 mmol) 의 S1, 26.6 g (105 mol) 의 비스(피나콜라토)-디보란, 19.6 g (200 mmol) 의 칼륨 아세테이트, 561 mg (2 mmol) 의 트리시클로-헥실-포스핀 및 225 mg (1 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트의 사용. 수율: 15.2 g (44 mmol), 44%; 순도: ^{1}H NMR 에 의해 > 99%.

[0361] 하기 화합물을 유사한 방식으로 제조할 수 있다:

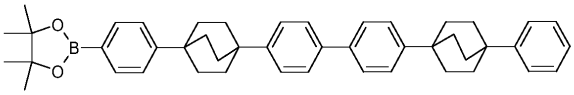
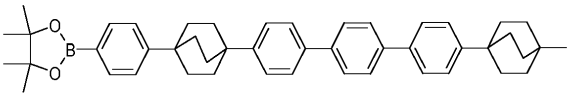
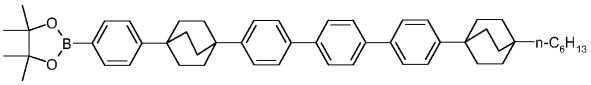
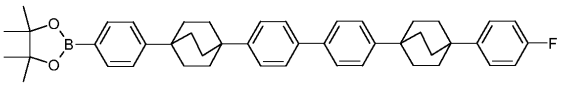
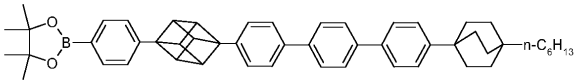
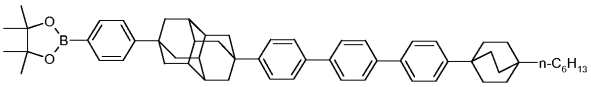
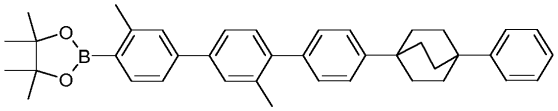
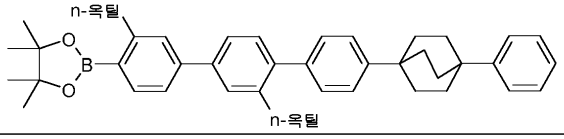
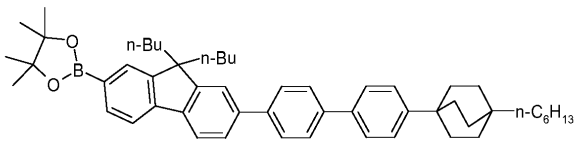
실시예	반응물 생성물	수율
S21	S2 	46%
S22	S3 	41%
S23	LS6 	45%
S24	LS4 	33%
S25	LS9 	89%
S26	LS12	90%

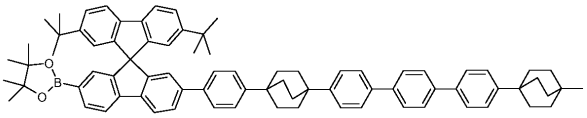
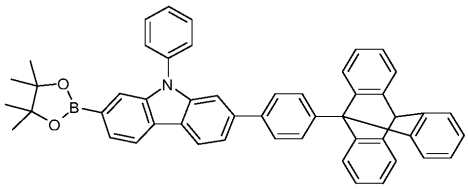
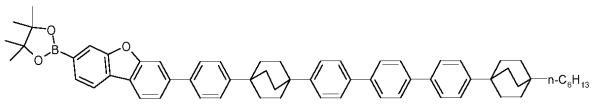
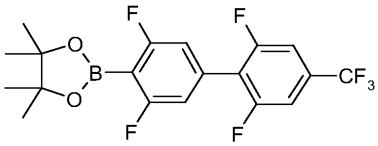
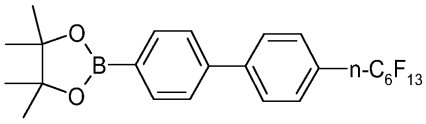
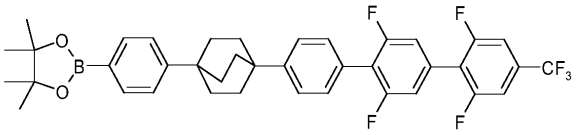
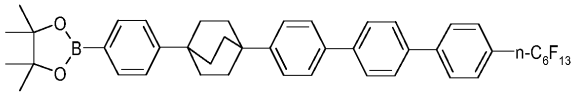
[0362]

[0363]

		
S27	LS13 	81%
S28	LS14 	94%
S29	S4 	85%
S30	S5 	76%
S31	S6 	80%
S32	LS16 	84%
S33	S100 	33%
S34	S101 	40%

[0364]

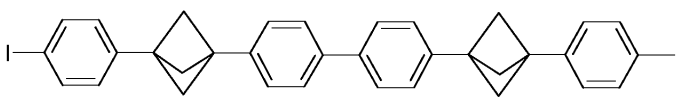
S35	S102 	93%
S36	S103 	91%
S37	S104 	85%
S38	S105 	85%
S39	S106 	76%
S40	S107 	94%
S41	S108 	89%
S42	S109 	90%
S43	S110 	93%

S44	S111 	90%
S45	S112 	95%
S46	S113 	86%
S90	LS219 	45%
S91	LS220 	78%
S92	S114 	85%
S93	S115 	87%

[0365]

[0366] **4. 스즈키 커플링에 의한 브롬화물/요오드화물의 합성**

[0367] **실시예 S100:**

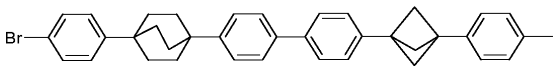
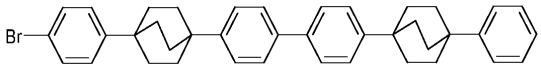
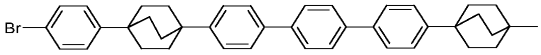
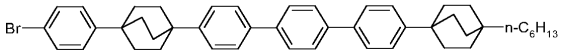
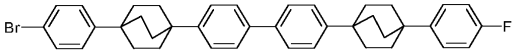
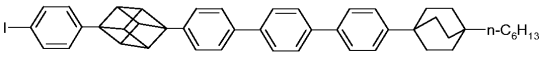


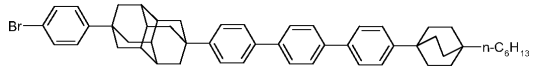
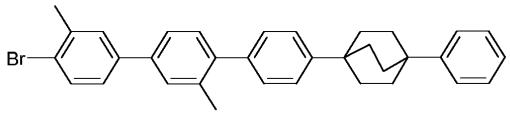
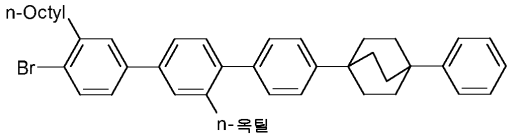
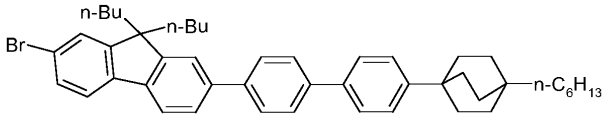
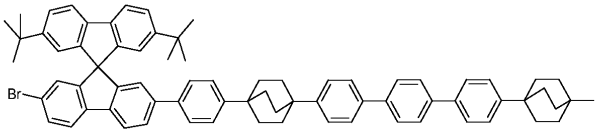
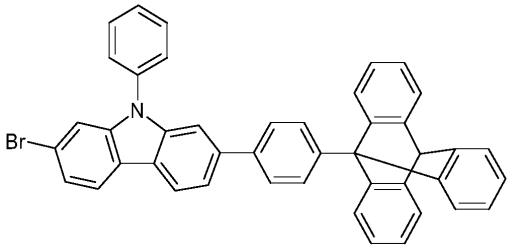
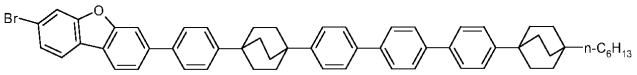
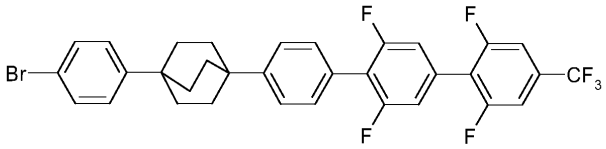
[0368]

[0369] 39.6 g (100 mmol) 의 LS4, 36.0 g (100 mmol) 의 S21, 63.7 g (300 mmol) 의 삼칼륨 포스페이트 [7778-53-2], 500 ml 의 톨루엔, 200 ml 의 디옥산 및 500 ml 의 물의 혼합물에 1.83 g (6 mmol) 의 트리-o-톨릴포스핀 [6163-58-2] 및 225 mg (1 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트 [3975-31-3] 를 첨가하고, 혼합물을 100℃ 에서 18 h 동안 잘 교반한다. 냉각 후에, 침전된 고체를 여과해낸다 (이중-커플링 생성물의 일부). 모액의 유기상을 분리해내고, 매회 300 ml 의 물로 2 회 및 300 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세정하고, 마그네슘 설페이트 위에서 건조시킨다. 건조제를 석션으로 셀라이트 층을 통해 톨루엔 슬러리의 형태로 여과해내고 톨루엔을 제거한 후에 수득된 잔류물을 플래시 크로마토그래피 (Axel Semrau 로부터의 Combiflash Torrent) 에 의해 정제한다. 수율: 27.8 g (48 mmol), 48%; 순도: HPLC 에 의해 97%.

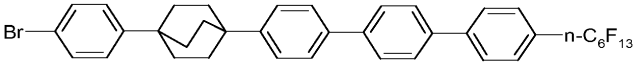
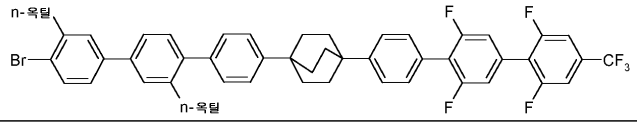
[0370] 하기 화합물을 유사한 방식으로 제조할 수 있다:

[0371]

실시 예	반응물 생성물	수율
S101	LS10 + S21 	34%
S102	LS10 + S25 	49%
S103	LS10 + S26 	53%
S104	LS10 + S27 	48%
S105	LS10 + S29 	50%
S106	S6 + S27 	51%

S107	LS16 + S27 	49%
S108	LS100 + S25 	56%
S109	LS101 + S25 	51%
S110	LS105 + S27 	49%
S111	LS108 + S36 	37%
S112	LS109 + S28 	55%
S113	LS110 + S37 	43%
S114	LS10 + S90 	21%

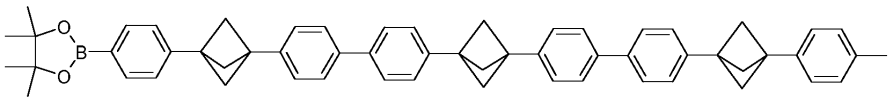
[0372]

S115	LS10 + S91 	40%
S116	LS101 + S92 	47%

[0373]

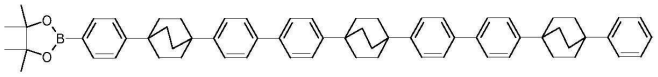
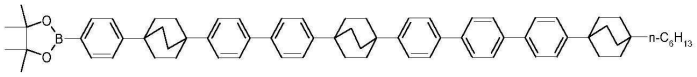
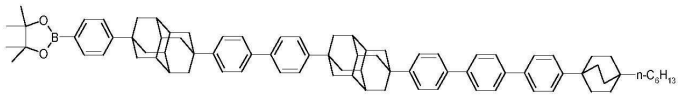
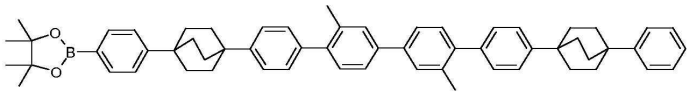
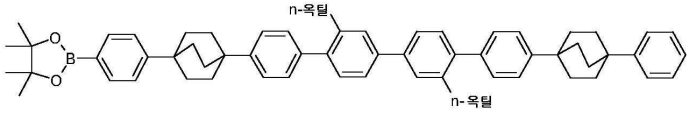
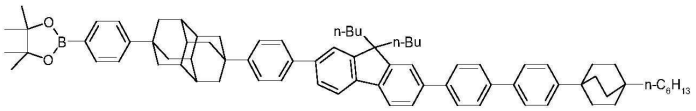
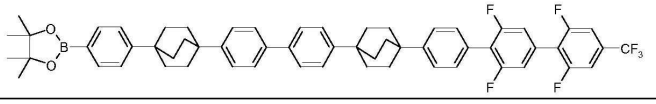
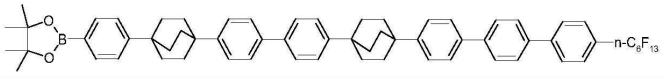
[0374] 5. 스즈키 커플링에 의한 보로닉 에스테르의 합성:

[0375] **실시예 S200:**

[0376] 

[0377] 47.2 g (100 mmol) 의 S24, 57.9 g (100 mmol) 의 S100, 23.0 g (100 mmol) 의 삼칼륨 포스페이트 일수화물 [27176-10-9] 및 500 ml 의 DMSO 의 혼합물에 1.16 g (1 mmol) 의 테트라키스(트리페닐포스피노)-팔라듐(0) [14221-01-3] 을 첨가하고, 혼합물을 80℃ 에서 18 h 동안 잘 교반한다. 냉각 후에, DMSO 를 감압 하에 실질적으로 제거하고, 잔류물을 1000 ml 의 고온 톨루엔에 녹이고, 실리카 겔 층을 통해 고온 톨루엔 슬러리의 형태로 여과하고, 500 ml 의 고온 톨루엔을 통해 세정하고, 그 후 유기 상을 감압 하에 농축 건조시킨다. 잔류물을 500 ml 의 이소프로판올과 함께 비등시킨다. 미정제 생성물을 석션으로 여과해내고 감압 하에 건조시킨 후에, 그것을 플래시 크로마토그래피 (Axel Semrau 로부터의 Combiflash Torrent) 에 의해 정제한다. 수율: 22.3 g (28 mmol), 28%; 순도: ^{1}H NMR 에 의해 약 97%.

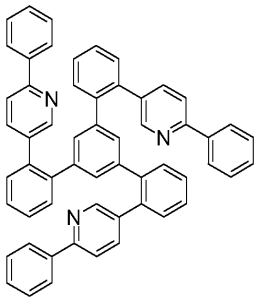
[0378] 하기 화합물을 유사한 방식으로 제조할 수 있다:

실시 예	반응물 생성물	수율
S201	LS11 + S102 	33%
S202	LS11 + S104 	29%
S203	S32 + S107 	35%
S204	LS11 + S108 	42%
S205	LS11 + S109 	34%
S206	S32 + S110 	36%
S207	LS11 + S92 	27%
S208	LS11 + S93 	24%

[0379]

[0380] **6. 여섯자리 리간드 1 의 합성:**

[0381] **실시예 L1:**

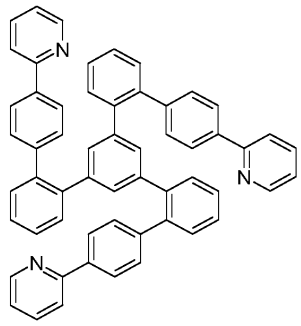


[0382]

[0383] 54.1 g (100 mmol) 의 1,3,5-트리스(2-브로모페닐)벤젠 [380626-56-2], 98.4 g (350 mmol) 의 2-페닐-5-

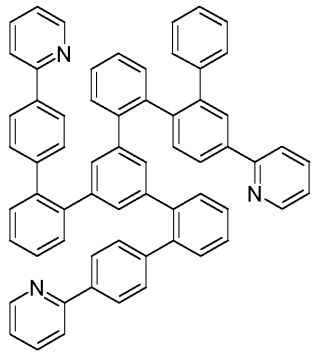
(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일) 피리딘 [879291-27-7], 106.0 g (1 mol) 의 소듐 카르보네이트, 5.8 g (5 mmol) 의 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐(0), 750 ml 의 톨루엔, 200 ml 의 에탄올 및 500 ml 의 물의 혼합물을 24 h 동안 매우 양호하게 교반하면서 환류 하에 가열한다. 24 h 후에, 300 ml 의 5 중량% 수성 아세틸시스테인 용액을 첨가하고, 혼합물을 추가의 16 h 동안 환류 하에 교반하고, 냉각되게 두고, 수성 상을 제거하고, 유기 상을 농축 건조시킨다. 스즈키 커플링으로부터의 유기 상을 농축시킨 후에, 갈색 폼을 300 ml 의 디클로로메탄:에틸 아세테이트 (8:1, v/v) 의 혼합물에 녹이고, 실리카 겔 층 (직경 15 cm, 길이 20 cm) 을 통해 디클로로메탄:에틸 아세테이트 슬러리 (8:1, v/v) 의 형태로 여과하여, 갈색 성분을 제거한다. 농축 후에, 남은 폼을 비등시키면서 400 ml 의 메탄올을 첨가하여 800 ml 의 에틸 아세테이트로부터 및 그 후 두번째로 1000 ml 의 순수한 에틸 아세테이트로부터 재결정화시키고, 그 후 고진공 (p 약 10^{-5} mbar, T 280℃) 하의 Kugelrohr 승화에 적용한다. 수율: 50.6 g (66 mmol), 66%. 순도: ^{1}H NMR 에 의해 약 99.7%.

[0384] **실시예 L2:**

[0385] 

[0386] 리간드 L2 를 유사한 방식으로 제조할 수 있다. 2-페닐-5-(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일) 피리딘 [879291-27-7] 대신에, 2-[4-(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란-2-일)페닐]피리딘 [908350-80-1] 을 사용한다. 수율: 56.0 g (73 mmol), 73%. 순도: ^{1}H NMR 에 의해 약 99.7%.

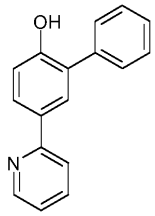
[0387] **실시예 L3:**

[0388] 

[0389] **L3-중간체1:**

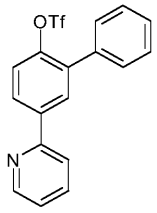
[0390] 22.6 g (100 mmol) 의 (6-메톡시-[1,1`-바이페닐]-3-일)보론산 [459423-16-6], 16.6 g (105 mmol) 의 2-브로모피리딘 [109-04-6], 21.2 g (200 mmol) 의 소듐 카르보네이트, 1.2 g (1 mmol) 의 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐 [14221-01-3], 300 ml 의 톨루엔, 100 ml 의 에탄올 및 300 ml 의 물의 혼합물을 양호하게 교반하면서 18 h 동안 환류 하에 가열한다. 냉각 후에, 유기 상을 제거하고, 매회 300 ml 의 물로 2 회 및 300 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세정하고, 마그네슘 설페이트 위에서 건조시킨다. 유기 상의 농축 후에 수득된 오일을 80℃ 에서 오일-펌프 진공에서 건조시키고, 추가의 정제 없이 전환시킨다. 수율: 25.6 g (98 mmol), 98%; 순도: ^{1}H NMR 에 의해 약 95%.

[0391] **L3-중간체2:**

[0392] 

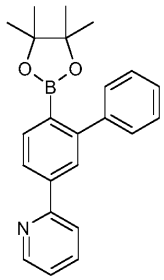
[0393] 26.1 g (100 mmol) 의 L3-중간체1 및 81.9 g (700 mmol) 의 피리디늄 염화수소산염의 혼합물을 3 h 동안 190℃ 로 가열한다. 냉각 후에, 반응 혼합물을 500 ml 의 물에 붓고, 매회 200 ml 의 디클로로메탄으로 5 회 추출하고, 유기 상을 200 ml 의 물로 2 회 및 200 ml 의 포화 NaCl 용액으로 1 회 세정하고, 용매를 감압 하에 제거하고, 300 ml 의 톨루엔을 공비 건조를 위해 첨가하고, 후자를 감압 하에 완전히 증류해낸다. 그에 따라 수득된 점성 오일을 추가의 정제 없이 전환시킨다. 수율: 21.0 g (85 mmol), 85%; 순도: ^{1}H NMR 에 의해 약 95%.

[0394] **L3-중간체3:**

[0395] 

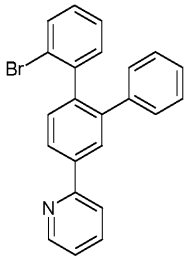
[0396] 300 ml 의 디클로로메탄 및 80 ml 의 피리딘의 혼합물 중 24.7 g (100 mmol) 의 L3-중간체2 의, 0℃ 로 냉각된, 용액에, 양호하게 교반하면서, 34 ml (200 mmol) 의 트리플루오로메탄술폰산 무수물 [358-23-6] 을 적가한다. 반응 혼합물을 RT 로 데워지게 두고, 추가의 16 h 동안 교반하고, 교반하면서 1000 ml 의 얼음물에 붓고, 그 후 매회 300 ml 의 디클로로메탄으로 3 회 추출한다. 조합된 유기 상을 매회 300 ml 의 얼음물로 2 회 및 500 ml 의 포화 NaCl 용액으로 1 회 세정하고, 그 후 소듐 설페이트 위에서 건조시킨다. 감압 하에 디클로로메탄의 제거 후에 남는 왁스를 아세토니트릴로부터 재결정화시킨다. 수율: 32.6 g (86 mmol), 86%; 순도: ^{1}H NMR 에 의해 약 95%.

[0397] **L3-중간체4:**

[0398] 

[0399] 250 ml 의 디옥산 중 37.9 g (100 mmol) 의 L3-중간체3 및 2.2 g (3 mmol) 의 (DPPF)$PdCl_2$ 의 용액에, 교반하면서, 41.6 ml (300 mmol) 의 트리에틸아민 및 그 후 29.0 ml (200 mmol) 의 4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]디옥사보롤란 [25015-63-8] 을 첨가하고, 그 후 혼합물을 18 h 동안 환류 하에 가열한다. 냉각 후에, 용매를 감압 하에 대부분 제거하고, 잔류물을 300 ml 의 에틸 아세테이트에 녹이고, 매회 100 ml 의 물로 3 회 및 200 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세정하고, 마그네슘 설페이트 위에서 건조시킨다. 건조제를 여과해낸 후에, 용매를 감압 하에 제거한다. 그에 따라 수득된 오일성 잔류물을 추가의 정제 없이 전환시킨다. 수율: 33.9 g (95 mmol), 95%; 순도: ^{1}H NMR 에 의해 약 95%.

[0400] **L3-중간체5:**

[0401] 

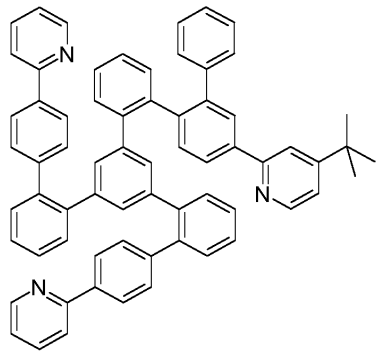
[0402] 35.7 g (100 mmol) 의 L3-중간체4, 28.3 g (100 mmol) 의 1-브로모-2-요오도벤젠 [583-55-1], 31.8 g (300 mmol) 의 소듐 카르보네이트, 787 mg (3 mmol) 의 트리페닐포스핀, 225 mg (1 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트, 300 ml 의 톨루엔, 100 ml 의 에탄올 및 300 ml 의 물의 혼합물을 48 h 동안 환류 하에 가열한다. 냉각 후에, 유기 상을 제거하고, 매회 100 ml 의 물로 3 회 및 100 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세정하고, 마그네슘 설페이트 위에서 건조시킨다. 건조제를 톨루엔 슬러리의 형태로 셀라이트 층을 통해 여과해내고, 톨루엔을 감압 하에 제거하고, 과잉량의 1-브로모-2-요오도벤젠을 80℃ 에서 감압 하에 (약 0.1 mbar) 제거한다.

[0403] 수율: 36.7 g (95 mmol), 95%; 순도: ^{1}H NMR 에 의해 약 95%.

[0404] **L3:**

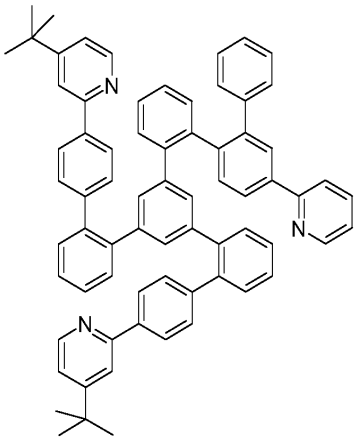
[0405] 66.3 g (100 mmol) 의 2-[4-[2-[3-[2-[4-(2-피리딜)-페닐]-페닐]-5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐]-페닐]-페닐]피리딘 [1989597-72-9], 38.6 g (100 mmol) 의 L3-중간체5, 63.7 g (300 mmol) 의 삼칼륨 포스페이트, 1.6 g (4 mmol) 의 SPhos, 449 mg (2 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트, 500 ml 의 톨루엔, 250 ml 의 디옥산 및 500 ml 의 물의 혼합물을 18 h 동안 환류 하에 가열한다. 냉각 후에, 유기 상을 분리해내고, 매회 200 ml 의 물로 3 회 및 200 ml 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세정하고, 마그네슘 설페이트 위에서 건조시키고, 건조제를 셀라이트 층을 사용하여 톨루엔 슬러리의 형태로 여과해내고, 용매를 감압 하에 제거하고, 잔류물을 비등시키면서 약 80 ml 의 에틸 아세테이트를 첨가하여 300 ml 의 아세토니트릴로부터 재결정화시킨다. 수율: 69.9 g (83 mmol), 83%; 순도: ^{1}H NMR 에 의해 약 95%.

[0406] **실시예 L4:**

[0407] 

[0408] L4 는 L3 과 유사하게, 2-브로모-4-tert-부틸피리딘 [50488-34-1] 을 2-브로모피리딘 대신 사용한 점만 다르게 하여, 수득될 수 있다.

[0409] **실시예 L5:**

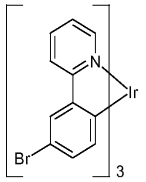
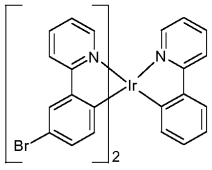
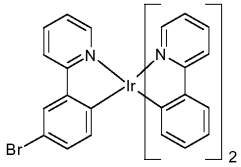
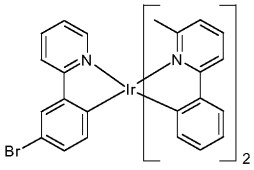
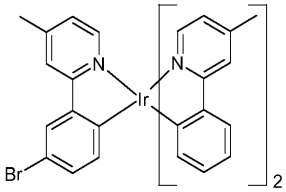
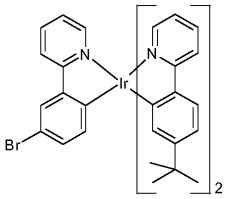
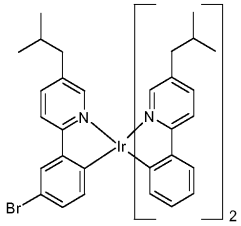
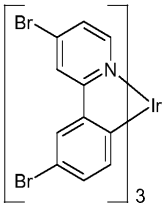


[0410]

[0411] L5 는 L3 과 유사하게, 4-tert-부틸-2-[4-[2-[3-[2-[4-(4-tert-부틸-2-피리딜)페닐]페닐]-5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐]페닐]페닐]피리딘 [1989597-75-2] 을 2-[4-[2-[3-[2-[4-(2-피리딜)페닐]페닐]-5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)페닐]페닐]페닐]피리딘 [1989597-72-9] 대신 사용한 점만 다르게 하여, 수득될 수 있다.

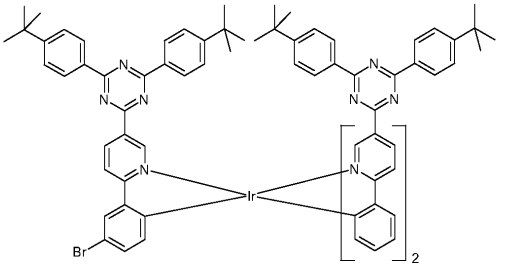
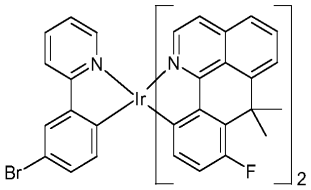
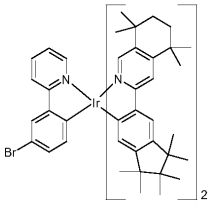
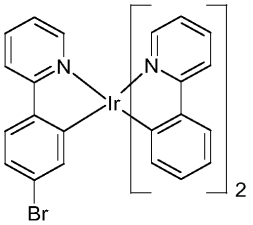
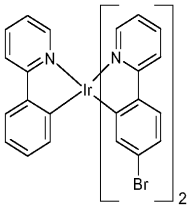
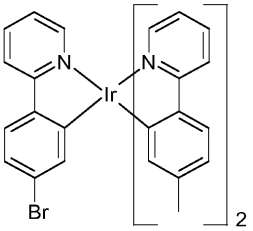
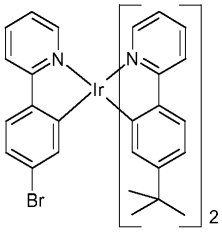
[0412] **B: 유기금속성 신톤**

[0413] 1. 문헌으로부터 알려진 금속 착물 신톤 MS:

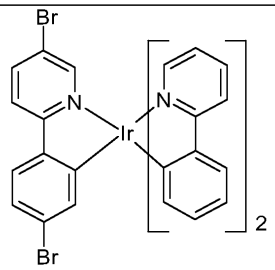
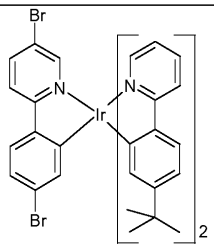
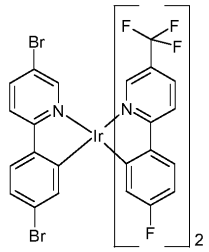
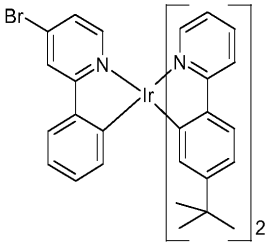
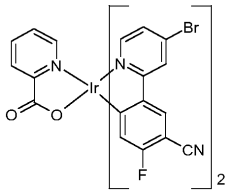
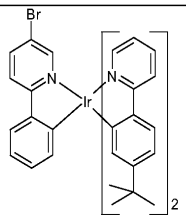
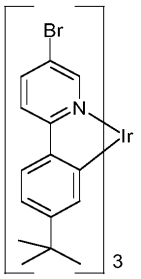
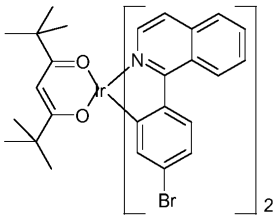
 454454-92-3 MS1	 453538-21-1 MS2
 454454-89-8 MS3	 1149344-63-7 MS4
 1149344-49-9 MS5	 1252029-12-1 MS6
 1149344-55-7 MS7	 1309878-11-1 MS8

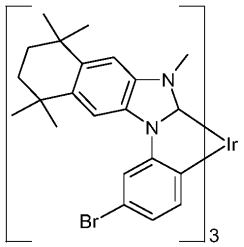
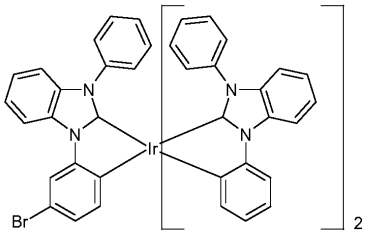
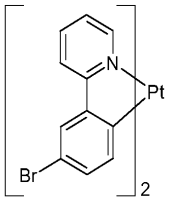
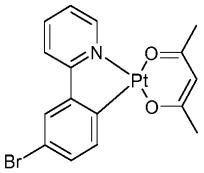
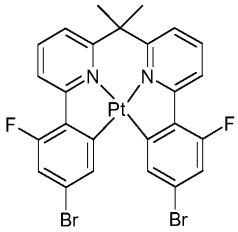
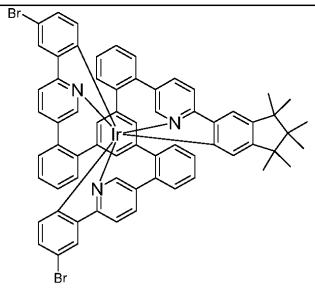
[0414]

[0415]

 1820909-79-2 MS9	
 1423076-38-3 MS10	 1803296-02-7 MS11
 501330-36-5 MS12	 1627953-70-1 MS13
 1455513-03-7 MS14	 1252029-10-9 MS15

[0416]

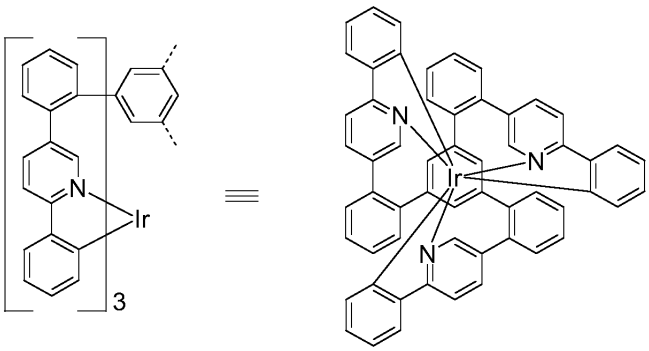
 929088-09-5 MS16	 1252029-11-0 MS17
 387859-69-0 MS18	 1651859-59-4 MS19
 1783850-02-1 MS20	 1252029-09-6 MS21
 1651859-63-0 MS22	 881882-67-3 MS23

 1803319-99-4 MS24	 1651822-19-3 MS25
 690269-08-0 MS26	 1364058-57-0 MS27
 1285719-18-7 MS28	 1989601-69-5 MS29

[0417]

[0418] **2. 금속 착물 Ir(L1) 의 합성:**

[0419] **실시예 Ir(L1):**



[0420]

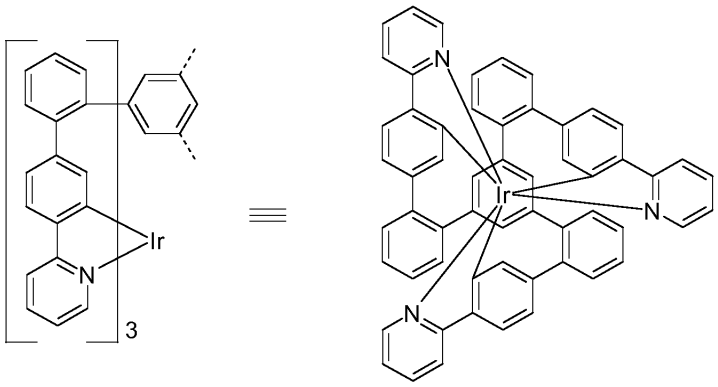
[0421] 7.66 g (10 mmol) 의 리간드 L1, 4.90 g (10 mmol) 의 트리스아세틸아세토나토이리듐(III) [15635-87-7] 및 120 g 의 하이드로퀴논 [123-31-9] 의 혼합물을 초기에 유리-피복 자기 코어가 있는 500 ml 2-목 둥근 바닥 플라스크에 충전한다. 플라스크에는 물 분리기 (물보다 더 낮은 밀도의 매질을 위해) 및 공기 콘덴서와 아르곤 블랭킷팅이 제공된다. 플라스크를 금속 가열 바쓰에 배치한다. 장비를 15 min 동안 아르곤 블랭킷팅 시스템을 통해 상부로부터 아르곤으로 퍼징하여, 아르곤이 2-목 플라스크의 측면 목으로부터 흘러나오게 한다.

2-목 플라스크의 측면 목을 통해, 유리-피복 Pt-100 열전대를 플라스크 내에 도입하고, 말단을 자기 교반기 코어 바로 위에 위치시킨다. 그 후 장비를 가정용 알루미늄 호일의 여러 루스한 와인딩 (loose windings) 으로 열 절연시키며, 물 분리기의 상승관 중간까지 절연을 수행한다. 그 후 장비를 가열되는 실험실 교반기 시스템으로 250-260℃ 로 신속히 가열하고, Pt-100 열 센서를 용융된 교반되는 반응 혼합물 내에 담그어서 측정한다. 다음 1.5 h 에 걸쳐, 반응 혼합물을 250-260℃ 에서 유지하며, 그 과정에 소량의 응축물을 증류해내

고, 물 분리기에 수집한다. 냉각 후에, 용융된 케이크를 기계적으로 분쇄하고, 500 ml 의 메탄올과 함께 비등시켜 추출한다. 그에 따라 수득된 베이지색 현탁액을 이중-말단 프리트를 통해 여과하고, 베이지색 고체를 50 ml 의 메탄올로 1 회 세정하고, 그 후 감압 하에 건조시킨다. 미정제 수율: 정량적. 그에 따라 수득된 고체를 1500 ml 의 디클로로메탄에 용해시키고, 암흑 속에서 공기를 배제하면서 약 1 kg 의 실리카 겔을 통해 디클로로메탄 슬러리의 형태로 여과하여 (칼럼 직경 약 18 cm), 처음에 어두운 색 성분을 남긴다. 코어 분획을 제외시고, 결정화 전까지 MeOH 을 동시 연속 적가하면서, 회전 증발기에서 실질적으로 농축시킨다.

석션으로 제거 후에, 적은 양의 MeOH 로 세정하고, 감압 하에 건조시키고, 공기 및 광을 주의 깊게 배제하면서 톨루엔/아세토니트릴 (3:1, v/v) 로 3 회 연속적 고온 추출 및 톨루엔으로 5 회 고온 추출 (각각의 경우에 초기에 충전된 양 약 150 ml, 추출 팀블: Whatman 로부터의 셀룰로오스로부터 제조된 표준 Soxhlet 팀블) 하여 황색 생성물을 추가로 정제한다. 수율: 8.52 g (8.9 mmol), 89%. 순도: HPLC 에 의해 > 99.9%.

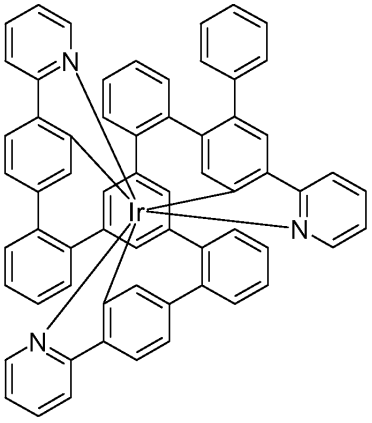
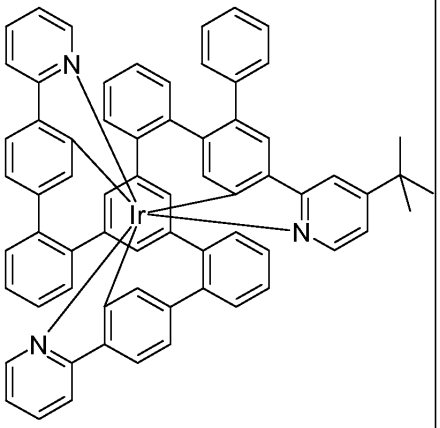
[0422] **실시예 Ir(L2):**



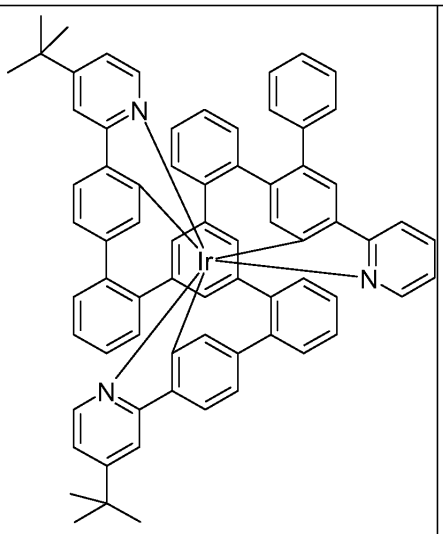
[0423]

[0424] 유사하게, Ir(L2) 는 L1 대신 L2 를 사용하여 제조할 수 있다. 용액을 냉각시키면서 메탄올을 첨가하여 NMP 으로부터 3 회 재결정화에 의해 정제를 수행한다. 수율: 8.04 g (8.4 mmol), 84%. 순도: HPLC 에 의해 > 99.7%.

[0425] 유사한 방식으로, 하기 금속 착물을 제조하는 것이 가능하며, Ir (L1) 에 관해 기재된 것과 같이 정제한다.

실시예	리간드	착물	수율
Ir(L3)	L3		87 %
Ir(L4)	L4		89 %

[0426]

Ir(L5)	L5		86 %

[0427]

[0428] **3. 금속 착물 Ir (L1) 의 할로겐화:**

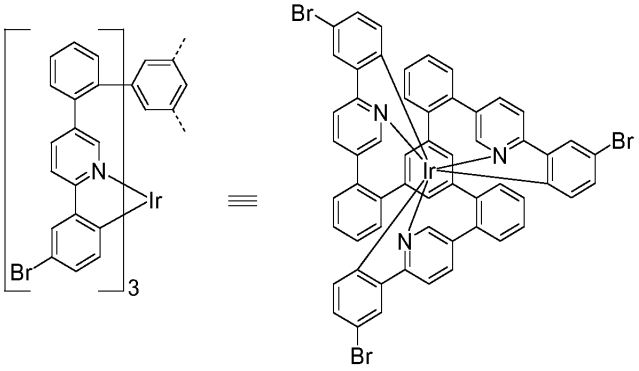
[0429] **일반적 절차:**

[0430] 금속 착물의 용해도에 따라 500 ml 내지 2000 ml 의 DCM (디클로로메탄) 중 이리듐에 대해 파라 위치에 A x C-H 기를 보유하는 착물의 10 mmol 의 용액 또는 현탁액에, 암흑 속에서 및 공기를 배제하면서, -30 내지 +30℃ 에

서, A x 10.5 mmol 의 N-할로숙신이미드 (할로겐: Cl, Br, I; A = 1 은 1할로겐화에 해당하며, A = 2 는 2할로겐화에 해당하며, A = 3 은 3할로겐화에 해당함) 를 첨가하고, 혼합물을 20 h 동안 교반한다. DCM 에 난용성인 착물은 또한 다른 용매 (TCE, THF, DMF, 클로로벤젠 등) 에서 및 상승된 온도에서 전환시킬 수 있다. 후속적으로, 용매를 실질적으로 감압 하에 제거한다. 잔류물을 100 ml 의 메탄올과 함께 비등시켜 추출하고, 고체를 석션으로 여과해내고, 약 30 ml 의 메탄올로 3 회 세정하고, 그 후 감압 하에 건조시킨다.

이리듐에 대해 파라 위치에 3 개의 C-H 기를 갖는 착물의 아화학량론적 브롬화, 예를 들어 1- 및 2브롬화는, 통상적으로 화학량론적 브롬화보다 덜 선택적으로 진행한다. 이들 브롬화의 미정제 생성물은 크로마토그래피 (A. Semrau 로부터의 Combiflash Torrent) 에 의해 분리할 수 있다.

[0431] **실시예 Ir(L1-3Br):**

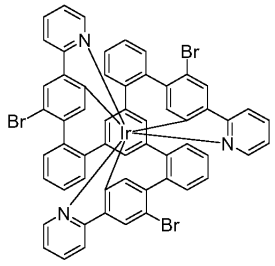


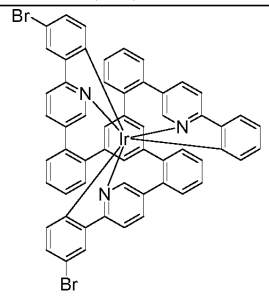
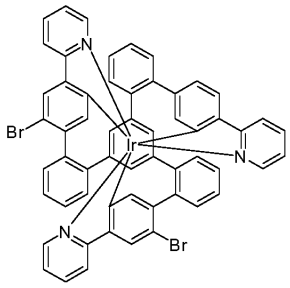
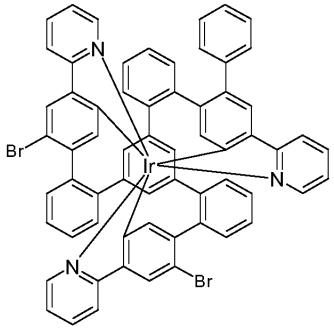
[0432]

[0433] 2000 ml 의 DCM 중 9.6 g (10 mmol) 의 Ir(L1) 의, 0℃ 에서 교반되는, 현탁액에, 5.6 g (31.5 mmol) 의 N-브로모숙신이미드를 모두 한번에 첨가하고, 그 후 혼합물을 추가의 20 h 동안 교반한다. 약 1900 ml 의 DCM 을 감압 하에 제거한 후에, 100 ml 의 메탄올을 교반하면서 비등시키는 황색 현탁액에 첨가하고, 고체를 석션으로 여과해내고, 약 30 ml 의 메탄올로 3 회 세정하고, 그 후 감압 하에 건조시킨다. 수율: 11.3 g (9.5 mmol), 95%; 순도: NMR 에 의해 > 99.0%.

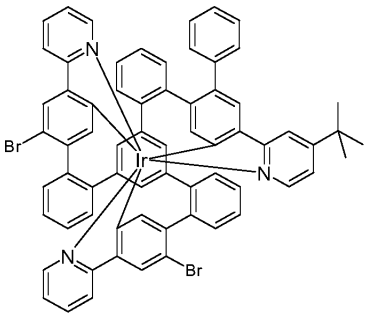
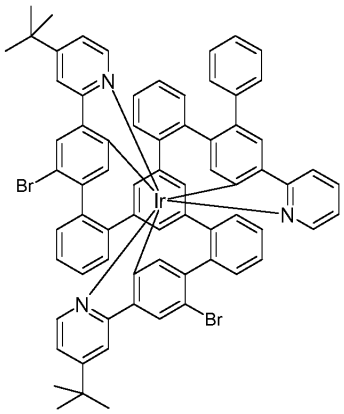
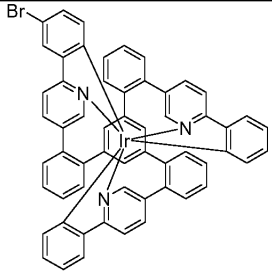
[0434] 유사한 방식으로, 하기 착물을 제조하는 것이 가능하다:

[0435]

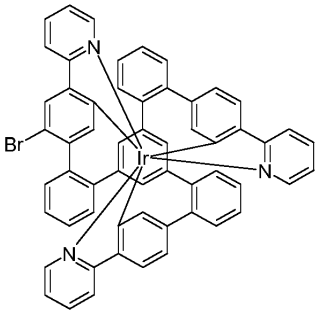
실시예	반응물 > 브롬화된 착물	수율
3 브롬화		
Ir(L2-3Br)	 Ir(L2) + 40 mmol NBS > Ir(L2-3Br) 용매 DCM	94 %

2 브롬화		
Ir(L1-2Br)	 Ir(L1) + 21 mmol NBS > Ir(L1-2Br) 용매 MSO	33 %
Ir(L2-2Br)	 Ir(L2) + 21 mmol NBS > Ir(L2-2Br) 용매 DMSO / 60 °C	26 %
Ir(L3-2Br)	 Ir(L3) + 21 mmol NBS > Ir(L3-2Br) 용매 DCM / RT	95 %

[0436]

Ir(L4-2Br)	 Ir(L4) + 21 mmol NBS > Ir(L4-2Br) 용매 DCM / RT	96 %
Ir(L5-2Br)	 Ir(L5) + 21 mmol NBS > Ir(L5-2Br) 용매 DCM / RT	95 %
1 브롬화		
Ir(L1-1Br)	 Ir(L1) + 10.5 mmol NBS > Ir(L1-1Br) 용매 DMSO	24 %

[0437]

Ir(L2-1Br)	 Ir(L2) + 10.5 mmol NBS > Ir(L2-1Br) 용매 DMSO / 60 °C	19 %

[0438]

[0439] **4. 본 발명의 금속 착물의 제조**

[0440] **변형예 1: 2 상 수성-유기 매질에서의 스즈키 커플링**

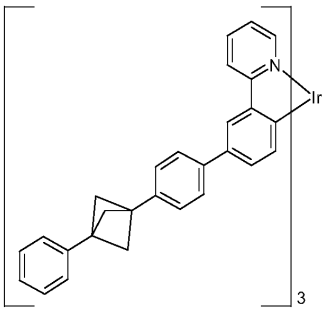
[0441] 10 mmol 의 브롬화된 금속 착물, A x 11 mmol 의 모노보로닉 에스테르 (여기에서 1-, 2- 또는 3브롬화물의 경우

에 A = 1, 2 또는 3), A x 30 mmol 의 삼칼륨 포스페이트 [7778-53-2], 300 ml 의 톨루엔, 100 ml 의 디옥산 및 100 ml 의 물의 혼합물에 A x 0.6 mmol 의 트리-o-톨릴포스핀 [6163-58-2] 및 A x 0.1 mmol 의 팔라듐(II) 아세테이트 [3975-31-3] 를 첨가하고, 혼합물을 100℃ 에서 18 h 동안 잘 교반한다. 냉각 후에, 침전된 고체를 석션으로 여과해낸다. 고체가 침전되어 나오지 않는 경우에, 유기 상을 제거하고, 매회 300 ml 의 물로 2 회 및 300 ml 의 포화 염화나트륨 용액으로 1 회 세정하고, 그 후 마그네슘 설페이트 위에서 건조시키고, 마그네슘 설페이트를 여과해내고, 여과물을 농축 건조시킨다. 그에 따라 수득된 미정제 생성물을 크로마토그래피 또는 플래시 크로마토그래피 (Axel Semrau 로부터의 Combiflash Torrent) 에 의해 정제한다. 추가의 정제를 반복된 연속적 고온 추출에 의해 수행하며, 여기에서 생성물을 고온 추출기 내의 셀룰로오스 팀블 (Whatman 로부터의) 내에 도입하고, > 99.5%, 바람직하게는 > 99.9% 의 순도가 획득될 때까지, 적합한 고온 추출용매, 예를 들어 톨루엔, 클로로벤젠, 아니솔, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아세토니트릴, 디클로로메탄 등 (초기 양 약 150-200 ml) 으로 반복적으로 고온-추출한다 (전형적으로 3-6 회).

[0442] **변형예 2: 단상 2 극성 반양성자성 매질에서의 스즈키 커플링**

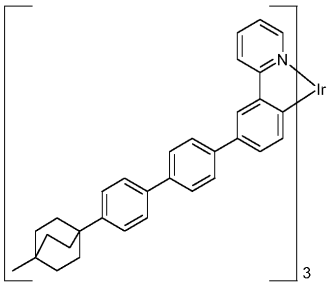
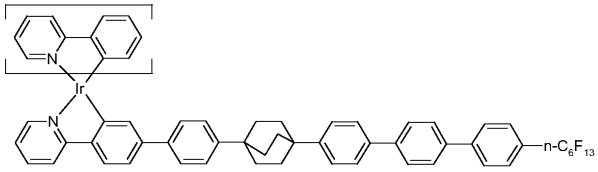
[0443] 10 mmol 의 금속 착물, A x 11 mmol 의 모노보로닉 에스테르 (여기에서 1-, 2- 또는 3브롬화물의 경우에 A = 1, 2 또는 3), A x 30 mmol 의 삼칼륨 포스페이트 삼수화물 [22763-03-7] 및 200 ml 의 DMSO 의 혼합물에 A x 0.1 mmol 의 테트라키스(트리페닐포스피노)팔라듐(0) [14221-01-3] 을 첨가하고, 혼합물을 80℃ 에서 18 h 동안 잘 교반한다. 냉각 후에, DMSO 를 감압 하에 실질적으로 제거하고, 잔류물을 1000 ml 의 디클로로메탄에 녹이고, 실리카 겔 층을 통해 디클로로메탄 슬러리의 형태로 여과하고, 층을 500 ml 의 디클로로메탄을 통해 세정하고, 그 후 유기 상을 감압 하에 농축 건조시킨다. 그에 따라 수득된 미정제 생성물의 추가의 정제를 변형예 1 하에 기재된 바와 같이 수행한다.

[0444] **실시예 Ir1: MS1 + 3xS20 -> (MS1-3xS20) = Ir1**

[0445] 

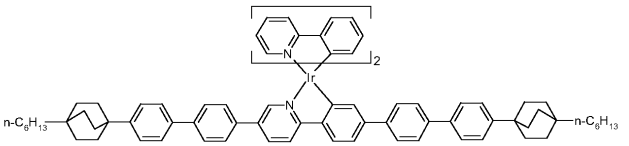
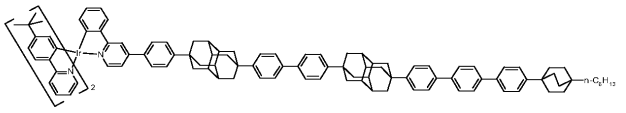
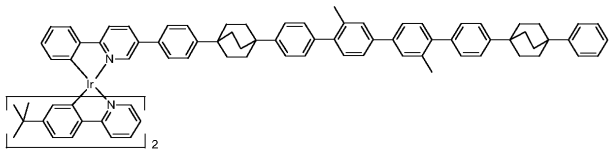
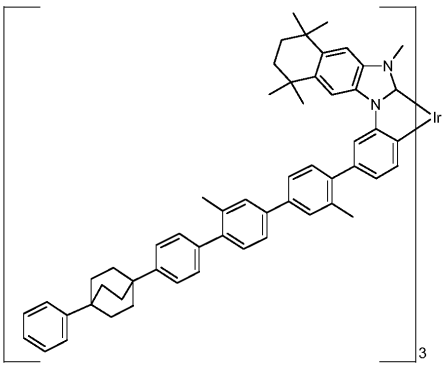
[0446] 변형예 1 에 따른 절차. 8.92 g (10.0 mmol) 의 MS1, 11.43 g (33.0 mmol) 의 S20, 19.12 g (90.0 mmol) 의 삼칼륨 포스페이트, 548 mg (1.8 mmol) 의 트리-o-톨릴포스핀, 67 mg (0.3 mmol) 의 팔라듐(II) 아세테이트의 사용. 고온 추출: 톨루엔으로부터 5 x. 수율: (4.8 mmol), 48%. 순도: HPLC 에 의해 > 99.8%.

[0447] 유사한 방식으로, 하기 화합물을 제조하는 것이 가능하다:

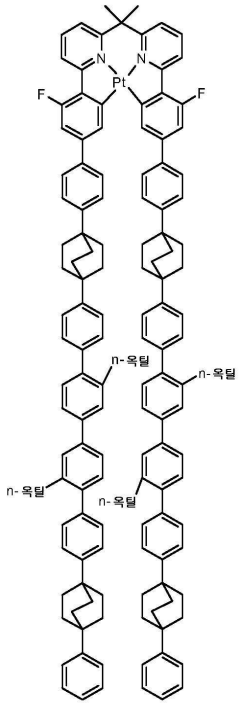
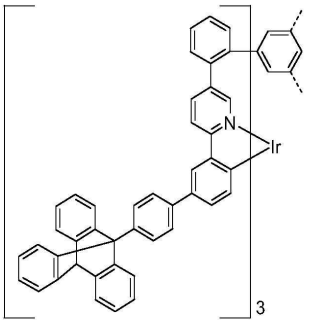
실시예	반응물 → 생성물 고온 추출용매*	수율
Ir2	MS1 + 3xS26 → (MS1-3xS26) = Ir2  자일렌	44 %
Ir3	MS1 + 3xS27 → (MS1-3xS27) = Ir3	45 %
Ir4	MS1 + 3xS41 → (MS1-3xS41) = Ir4	41 %
Ir5	MS1 + 3xS92 → (MS1-3xS92) = Ir5	46 %
Ir6	MS1 + 3xS208 → (MS1-3xS208) = Ir6	39 %
Ir7	MS2 + 2xS37 → (MS2-2xS37) = Ir7	59 %
Ir8	MS2 + 2xS46 → (MS3-2xS46) = Ir8	61 %
Ir9	MS3 + 1xS25 → (MS3-1xS25) = Ir9	70 %
Ir10	MS3 + 1xS92 → (MS3-1xS92) = Ir10	68 %
Ir11	MS3 + 1xS212 → (MS3-1xS212) = Ir11	71 %
Ir12	MS4 + 1xS205 → (MS4-1xS205) = Ir12	75 %
Ir13	MS5+ 1xS29 → (MS51xS29) = Ir13	67 %
Ir14	MS6 + 1xS39 → (MS6-1xS39) = Ir14	70 %
Ir15	MS7 + 1xS42 → (MS7-1xS42) = Ir15	72 %
Ir16	MS8 + 6S28 → (MS8-6xS28) = Ir16	24 %
Ir17	MS9 + 1xS211 → (MS9-1xS211) = Ir17	66 %
Ir18	MS10 + 1xS46 → (MS10-1xS46) = Ir18	67 %
Ir19	MS11 + 1xS43 → (MS11-1xS43) = Ir19	70 %
Ir20	MS12 + 1xS93 → (MS12-1xS93) = Ir20  메시틸렌	67 %
Ir21	MS13 + 2xS26 → (MS13-2xS26) = Ir21	53 %

[0448]

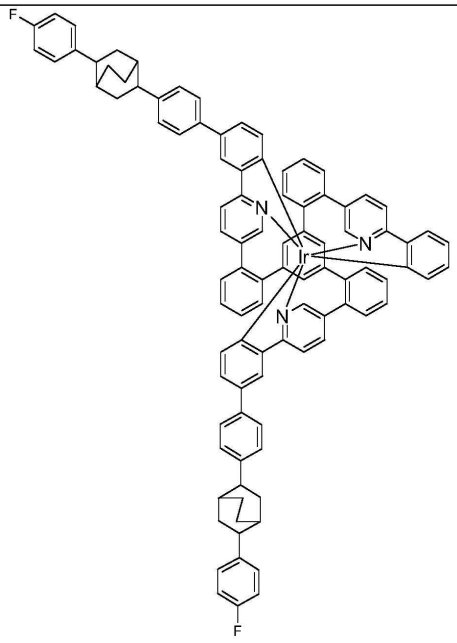
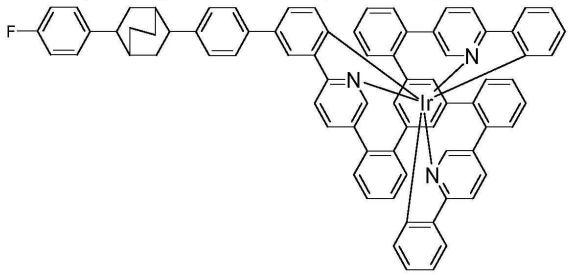
[0449]

Ir22	MS14 + 1xS210 → (MS14-1xS210) = Ir22	62 %
Ir23	MS15 + 1xS207 → (MS15-1xS207) = Ir23	66 %
Ir24	MS16 + 2xS27 → (MS16-2xS27) = Ir24 	53 %
Ir25	MS17 + 2xS205 → (MS17-2xS205) = Ir25	51 %
Ir26	MS18 + 2xS209 → (MS18-2xS209) = Ir26	54 %
Ir27	MS19 + 1xS203 → (MS19-1xS203) = Ir27 	68 %
Ir28	MS20 + 2xS91 → (MS20-2xS91) = Ir28	50 %
Ir29	MS21 + 1xS204 → (MS21-1xS204) = Ir29 	62 %
Ir30	MS22 + 3xS22 → (MS22-3xS22) = Ir30	43 %
Ir31	MS23 + 2xS45 → (MS23-2xS45) = Ir31	49 %
Ir32	MS24 + 3xS41 → (MS24-3xS41) = Ir32 	54 %
Pt2	MS27 + 1xS37 → (MS27-1xS37) = Pt2	56 %
Pt3	MS28 + 2xS205 → (MS28-2xS205) = Pt3	34 %

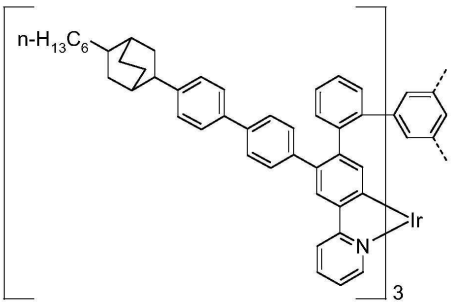
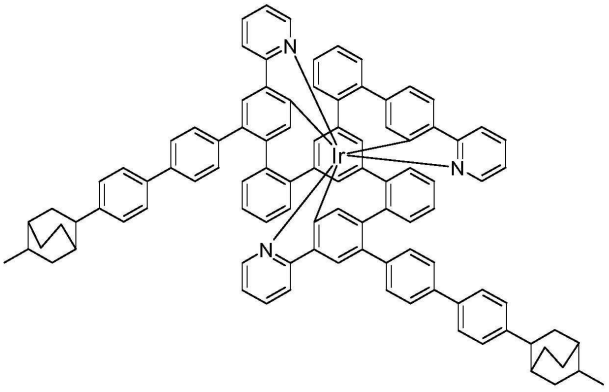
[0450]

	 부틸 아세테이트	
Ir37	Ir(L1-3Br) + 3xS28 → Ir(L1-3xS28) = Ir37  변형예 2 – 또한 Ir38 내지 Ir55	44 %
Ir38	Ir(L1-3Br) + 3xS26 → Ir(L1-3xS26) = Ir38	46 %
Ir39	Ir(L1-3Br) + 3xS42 → Ir(L1-3xS42) = Ir39	40 %
Ir40	Ir(L1-3Br) + 3xS205 → Ir(L1-3xS205) = Ir40	41 %
Ir41	Ir(L1-2Br) + 2xS29 → Ir(L1-2xS29) = Ir41	57 %

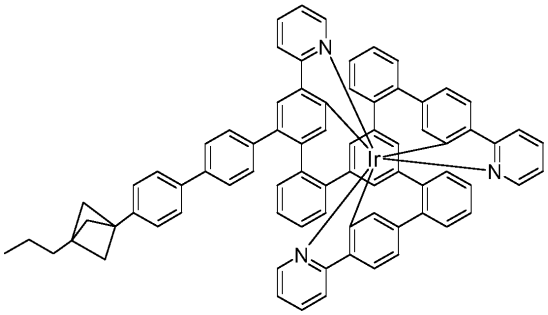
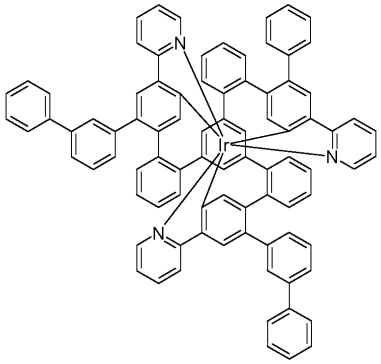
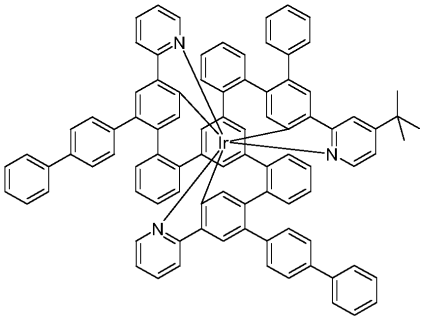
[0451]

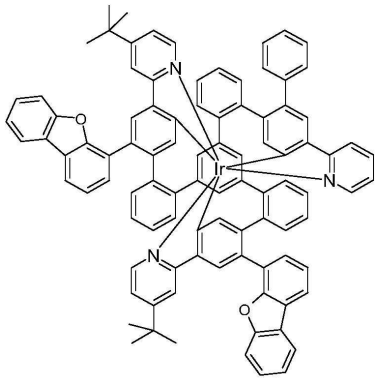
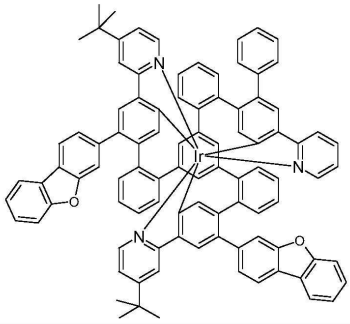
	 변형예 2	
Ir42	Ir(L1-2Br) + 2xS40 → Ir(L1-2xS40) = Ir42	55 %
Ir43	Ir(L1-2Br) + 2xS44 → Ir(L1-2xS44) = Ir43	55 %
Ir44	Ir(L1-2Br) + 2xS205 → Ir(L1-2xS205) = Ir44	58 %
Ir45	Ir(L1-1Br) + 1xS29 → Ir(L1-1xS29) = Ir45  변형예 2	64 %
Ir46	Ir(L1-1Br) + 1xS35 → Ir(L1-1xS35) = Ir46	66 %
Ir47	Ir(L1-1Br) + 1xS40 → Ir(L1-1xS40) = Ir47	70 %
Ir48	Ir(L1-1Br) + 1xS44 → Ir(L1-1xS44) = Ir48	72 %
Ir49	Ir(L1-1Br) + 1xS92 → Ir(L1-1xS92) = Ir49	67 %
Ir50	Ir(L1-1Br) + 1xS202 → Ir(L1-1xS202) = Ir50	

[0452]

		65 %
Ir51	Ir(L1-1Br) + 1xS203 → Ir(L1-1xS203) = Ir51	70 %
Ir52	Ir(L1-1Br) + 1xS205 → Ir(L1-1xS205) = Ir52	71 %
Ir53	Ir(L1-1Br) + 1xS207 → Ir(L1-1xS207) = Ir53	76 %
Ir54	Ir(L1-1Br) + 1xS210 → Ir(L1-1xS210) = Ir54	73 %
Ir55	Ir(L1-1Br) + 1xS212 → Ir(L1-1xS212) = Ir55	69 %
Ir56	Ir(L2-3Br) + 3xS27 → Ir(L1-3xS27) = Ir56  변형예 2 – 또한 Ir57 내지 Ir60	42 %
Ir57	Ir(L2-2Br) + 2xS26 → Ir(L2-2xS26) = Ir57  	54 %
Ir58	Ir(L2-1Br) + 1xS23 → Ir(L1-1xS23) = Ir58	69 %

[0453]

		
Ir59	Ir(L2-1Br) + 1xS210 → Ir(L1-1xS10) = Ir59	67 %
Ir60	Ir(L2-1Br) + 1xS212 → Ir(L1-1xS212) = Ir60	69 %
Ir61	MS29 + 2xS205 → (MS29-2xS205) = Ir61	55 %
Ir62	Ir(L3-2Br) + 2xS26 → Ir(L3-2xS26) = Ir62	53 %
Ir63	Ir(L3-2Br) + 2xS42 → Ir(L3-2xS42) = Ir63	49 %
Ir64	Ir(L4-2Br) + 2xS37 → Ir(L4-2xS37) = Ir64	51 %
Ir65	Ir(L5-2Br) + 2xS46 → Ir(L5-2xS46) = Ir65	57 %
IrRef 4	Ir(L3-2Br) + 2x[5122-95-2] = IrRef4 	
IrRef 5	Ir(L4-2Br) + 2x[5122-94-1] = IrRef5 	

IrRef 6	Ir(L5-2Br) + 2x[100124-06-9] = IrRef6 	
IrRef 7	Ir(L5-2Br) + 2x[395087-89-5] = IrRef7 	

*: 실시예 Ir1 과 상이한 경우

[0454]

[0455] **5) 올리고머성/중합체성 금속 착물**

[0456] **중합가능한 기로서의 브롬화물 또는 보론산 유도체의 일반적 중합 방법, 스즈키 중합**

[0457] **변형예 A - 2 상 반응 혼합물**

[0458] 절차를 WO 2002/077060 및 WO 2003/048225 에 따라 불활성 조건 하에 조심스럽게 탈기된 용매로 수행한다. 단량체 (브롬화물 및 보론산 또는 보로닉 에스테르, HPLC 에 의한 순도 > 99.8%) 를 3 부피부의 톨루엔:6 부피부의 디옥산:2 부피부의 물의 혼합물 중에 약 100 mmol/l 의 총 농도로 하기 표에 명시된 조성으로 전환시킨다. 단량체 M1 및 단량체 M2 를 항상 초기에 전부 충전시킨다. 그 후 전체적으로 사용된 Br 관능기 당 2 몰 당량의 삼칼륨 포스페이트를 첨가하고, 혼합물을 추가의 5 min 동안 교반하고, 그 후 사용된 Br 관능기 당 0.06 몰 당량의 트리-오르토-톨릴포스핀 및 그 후 0.01 몰 당량의 팔라듐(II) 아세테이트를 첨가하고, 혼합물을 매우 양호하게 교반하면서 환류 하에 가열한다. 1 h 후에, 표에 따른 단량체의 나머지를 모두 한번에 첨가하고, 혼합물을 추가의 4 h 동안 환류 하에 가열한다. 혼합물의 점도가 너무 크게 상승하는 경우에, 2 부피부의 톨루엔:3 부피부의 디옥산의 혼합물로 희석이 가능하다. 4-6 h 의 총 반응 시간 후에, 말단-캡핑을 위해, 사용된 보론산 관능기 당 0.05 몰 당량의 모노브로모방향족, 여기에서 3-브로모바이페닐 [2113-57-7], 및 그 후, 30 min 후에, 사용된 Br 관능기 당 0.05 몰 당량의 모노보론산 또는 모노보로닉 에스테르, 여기에서 3-바이페닐보론산 피나콜 에스테르 [912844-88-3] 를 첨가하고, 혼합물을 추가의 1 h 동안 비등시킨다. 냉각 후에, 혼합물을 500 ml 의 톨루엔으로 희석하고, 수성 상을 제거하고, 유기 상을 매회 300 ml 의 물로 2 회 세정한다. 유기 상을 80℃ 에서 300 ml 의 수성 5 중량% N-아세틸시스테인 용액과 함께 16 h 동안 교반하고, 유기 상을 제거하고, 마그네슘 설페이트 위에서 건조시키고, 셀라이트 층을 통해 여과하고, 그 후 농축 건조시킨다. 미정제 중합체를 THF (농도 약 10-30 g/l) 에 용해시키고, 용액을 매우 양호하게 교반하면서 2 배 부피의 메탄올과 점진적으로 접촉시킨다. 중합체를 석션으로 여과해내고, 메탄올로 3 회 세정하고, 건조시킨다. 재침전 작업을 5 회 반복하고, 그 후 중합체를 30-50℃ 에서 일정한 중량까지 감압 하에 건조시킨다.

[0459] **변형예 B - 단상 반응 혼합물**

[0460] 단량체 (브롬화물 및 보론산 또는 보로닉 에스테르, 순도 HPLC 에 의해 > 99.8%) 를 용매 (THF, 디옥산, 자일렌, 메시틸렌, 디메틸아세타미드, NMP, DMSO 등) 중에 약 100 mmol/l 의 총 농도로 아래 표에 명시된 조성으로 용해 또는 현탁시킨다. 그 후 Br 관능기 당 3 몰 당량의 염기 (칼륨 플루오라이드, 삼칼륨 포스페이트

(무수, 일수화물 또는 삼수화물), 칼륨 카르보네이트, 세슘 카르보네이트 등, 각각 무수 형태) 및 등가 중량의 유리 비드 (직경 3 mm) 를 첨가하고, 혼합물을 추가의 5 min 동안 교반하고, 그 후 Br 관능기 당 0.03 내지 0.003 몰 당량의 트리-오르토-톨릴포스핀 및 그 후 0.005 내지 0.0005 몰 당량의 팔라듐(II) 아세테이트 (포스핀 대 Pd 의 비 바람직하게는 6:1) 를 첨가하고, 혼합물을 2-3 h 동안 매우 양호하게 교반하면서 환류 하에 80 ℃ 까지 가열한다. 대안적으로, 다른 포스핀 예컨대 트리-tert-부틸포스핀, SPhos, XPhos, RuPhos, XanthPhos 등을 사용하는 것이 가능하며, 이들 포스핀의 경우에 바람직한 포스핀:팔라듐 비는 2:1 내지 1.3:1 이다. 4-12 h 의 총 반응 시간 후에, 말단-캡핑을 위해, 0.05 몰 당량의 모노브로모방향족 (상기 참조) 및 그 후, 그로부터 30 min 후에, 0.05 몰 당량의 모노보론산 또는 모노보로닉 에스테르 (상기 참조) 를 첨가하고, 그 후 혼합물을 추가의 1 h 동안 비등시킨다. 용매를 감압 하에 실질적으로 제거하고, 잔류물을 톨루엔에 녹이고, 중합체를 변형예 A 에 기재된 바와 같이 정제한다.

[0461] 올리고머/중합체 P 및 단량체 M1 내지 M5 로 구성되는 그의 조성 (수치 단위: mmol):

실시예	M1	M2	M3	M4	M5	수율
IrP1	MS5 20 mmol	LS11 100 mmol	LS101 90 mmol	---	---	89 %
IrP2	Ir(L1-Br) 10 mmol	LS11 100 mmol	LS105 95 mmol	---	---	94 %
IrP3	Ir(L1-Br) 2 mmol	LS11 100 mmol	LS106 99 mmol	---	---	90 %
IrP4	Ir(L1-Br) 10 mmol	S32 100 mmol	LS106 50 mmol	LS109 45 mmol	---	95 %
IrP5	Ir(L1-Br) 20 mmol	LS11 70 mmol	LS202 30 mmol	LS101 45 mmol	LS107 45 mmol	96 %
IrP6	Ir(L2-Br) 1 mmol	LS11 100 mmol	LS106 99 mmol	---	---	88 %
IrP7	Ir(L2-Br) 6 mmol	LS208 100 mmol	LS10 97 mmol	---	---	90 %
IrP8	S210 10 mmol	LS11 95 mmol	LS101 95 mmol	MS9 10 mmol	---	92 %
IrP9	MS9 20 mmol	LS11 100 mmol	LS113 90 mmol	---	---	92 %

[0462]

[0463] **입체화학:**

[0464] 전형적으로, 단핵 착물 합성 단위체는 Δ 및 Λ 이성질체의 라세미체의 형태로 사용된다. 이는 본 발명의 다핵 화합물에서 부분입체이성질체 혼합물, 예를 들어 2핵 화합물의 경우에 Δ,Δ/Λ,Λ 및 (메소)-Δ,Λ 형태를 초래한다. 다르게 언급되지 않으면, 이들은 전환되거나 또는 부분입체이성질체 혼합물로서 추가로 사용된다. 또한, 이들을 크로마토그래피 방법에 의해 또는 분별 결정화에 의해 분리하는 것이 가능하다.

[0465] **실시예: OLED 의 생산**

[0466] **1) 진공-가공되는 소자:**

[0467] 본 발명의 OLED 및 선행 기술에 따른 OLED 는 WO 04/058911 에 따른 일반적 방법에 의해, 이를 본원에 기재된 상황에 맞게 조정하여 생산된다 (층 두께, 사용되는 재료의 변화).

[0468] 하기 실시예에서, 다양한 OLED 에 관한 결과가 제시된다. 두께 50 nm 의 구조화된 ITO (인듐 주석 산화물)로 코팅된 유리 플레이트는 기판을 형성하며, 거기에 OLED 가 적용된다. OLED 는 기본적으로 하기 층 구조를 갖는다: 기판 / 5% NDP-9 (Novaled 로부터 상업적으로 입수가능함) 로 도핑된 HTN 으로 이루어지는 정공 수송 층 1 (HTL), 20 nm / 정공 수송 층 2 (HTL2) / 임의적 전자 차단제 층 (EBL) / 방사 층 (EML) / 임의적 정공 차단제 층 (HBL) / 전자 수송 층 (ETL) / 임의적 전자 주입 층 (EIL) 및 마지막으로 캐소드. 캐소드는 두께 100 nm 의 알루미늄 층에 의해 형성된다.

[0469] 첫째로 진공-가공되는 OLED 가 설명된다. 이 목적을 위해, 모든 재료는 진공 체임버에서 열 증착에 의해 적용된다. 이 경우에, 방사 층은 항상 적어도 하나의 매트릭스 재료 (호스트 재료) 및 동시-증발에 의해 특정 부피에 의한 비율로 매트릭스 재료(들)에 첨가되는 방사 도판트 (방사체) 로 이루어진다. M3:M2:Ir(L2) (55%:35%:10%) 와 같은 형태로 제시되는 세부사항은 본원에서 층에서 재료 M3 은 55% 의 부피에 의한 비율로, M2 는 35% 의 부피에 의한 비율로, Ir(L2) 는 10% 의 부피에 의한 비율로 존재한다는 것을 의미한다. 유사한 방식으로, 전자 수송 층은 또한 두 가지 재료의 혼합물로 이루어질 수 있다. OLED 의 정확한 구조는 표 1 에서 찾을 수 있다. OLED 의 생산에 사용되는 재료는 표 4 에서 제시된다.

[0470] OLED 는 표준 방식으로 특성분석된다. 이 목적을 위해, 전계발광 스펙트럼, 전류 효율 (cd/A 로 측정됨) 및 전압 (1000 cd/㎡ 에서 측정됨) 은 전류-전압-휘도 특성 (IUL 특성) 으로부터 확인된다. 선택된 실험을 위해, 수명이 확인된다. 수명은 그 시간 후에 휘도가 특정 출발 휘도로부터 특정 분율로 하락하는 시간으로서 정의된다. 수명 LD50 은 언급된 수명이 그 시간에 휘도가 출발 휘도의 50% 까지, 즉, 예를 들어, 1000 cd/㎡ 로부터 500 cd/㎡ 까지 하락하는 시간임을 의미한다. 방사 색에 따라서, 상이한 출발 휘도가 선택된다.

수명에 관한 값은 통상의 기술자에게 알려진 전환식의 도움으로 다른 출발 휘도에 관한 수치로 전환될 수 있다. 이 맥락에서, 1000 cd/㎡ 의 출발 휘도에 관한 수명은 통상적 수치이다.

[0471] **인광 OLED 에서 방사체 재료로서의 본 발명의 화합물의 용도**

[0472] 본 발명의 화합물은 특히 OLED 에서 방사 층에서 인광 방사체 재료로서 사용될 수 있다. 선행 기술에 따라 사용되는 비교는 표 4 에 따른 이리듐 화합물이다. OLED 에 관한 결과가 표 2 에 요약되어 있다.

[0473] **표 1: OLED 의 구조**

실시예	HTL2 두께	EBL 두께	EML 두께	HBL 두께	ETL 두께
Ref.-D1	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D2	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
Ref.-D3	HTM 40 nm	---	M1:IrPPy (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D1	HTM 40 nm	---	M1:Ir9 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D2	HTM 40 nm	---	M1:Ir9 (90%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D3	HTM 40 nm	---	M1:Ir9 (85%:15%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D4	HTM 40 nm	---	M1:M3:Ir9 (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm
D5	HTM 40 nm	---	M1:M2:Ir13 (60%:30%:10%) 30 nm	HBM1 10 nm	ETM1:ETM2 (50%:50%) 30 nm

[0474]

[0475] **표 2: 진공-가공되는 OLED 에 관한 결과**

실시예	EQE (%) 1000 cd/m²	전압 (V) 1000 cd/m²	CIE x/y 1000 cd/m²	LD50 (h) 1000 cd/m²
Ref.-D1	15.8	2.7	0.33/062	55000
Ref.-D2	15.6	3.3	0.33/062	70000
Ref.-D3	16.0	3.3	0.33/062	85000
D1	20.6	2.9	0.36/061	100000
D2	21.5	3.4	0.36/062	105000
D3	22.0	3.2	0.37/060	125000
D4	21.8	3.1	0.37/061	185000
D5	22.3	3.3	0.36/061	175000

[0476]

[0477] **용액-가공되는 소자**

[0478] **A: 저분자량의 가용성 기능성 재료로부터 제조됨**

[0479] 본 발명의 이리듐 착물은 또한 용액으로부터 가공될 수 있고, 진공-가공되는 OLED 와 비교할 때 공정 면에서 유의하게 더 단순하지만 그럼에도 불구하고 매우 양호한 특성을 갖는 OLED 를 초래할 수 있다. 그러한 부품의 생산은 문헌에서 (예를 들어 WO 2004/037887 에서) 이미 여러 번 기재된 바 있는, 중합체성 발광 다이오드 (PLED) 의 생산에 기초한다. 구조는 기판 / ITO / 정공 주입 층 (60 nm) / 중간층 (20 nm) / 방사 층 (60 nm) / 정공 차단제 층 (10 nm) / 전자 수송 층 (40 nm) / 캐소드로 구성된다. 이 목적을 위해, Technoprint 로부터의 기판 (소다 석회 유리) 이 사용되며, 거기에 ITO 구조 (인듐 주석 산화물, 투명 전도성 애노드) 가 적용된다. 기판은 클린룸에서 DI 물 및 세제 (Deconex 15 PF) 로 클리닝되고, 그 후 UV/오존 플라즈마 처리에 의해 활성화된다. 그 후, 마찬가지로 클린룸에서, 20 nm 정공 주입 층이 스핀-코팅에 의해 적용된다. 요구되는 스핀 속도는 희석의 정도 및 특정 스핀-코터 기하학에 따라 좌우된다. 층으로부터 잔류하는 물을 제거하기 위해서, 기판을 핫플레이트에서 200℃ 에서 30 분 동안 베이킹한다. 사용된 중간층은 정공 수송을 위해 역할을 한다; 이 경우에, Merck 로부터의 HL-X092 가 사용된다. 중간층은 대안적으로 또한 단지 용액으로부터 EML 침적의 후속적 가공 단계에 의해 다시 침출되어지지 않는 조건을 만족시켜야 하는 하나 이상의 층으로 대체될 수 있다. 방사 층의 생산을 위해, 본 발명의 삼중항 방사체는 매트릭스 재료와 함께 톨루엔 또는 클로로벤젠에 용해된다. 본원에서와 같이, 소자가 스핀-코팅에 의해 60 nm 의 전형적 층 두께를 획득해야 하는 경우에, 그러한 용액의 전형적 고체 함량은 16 내지 25 g/l 이다. 용액-가공되는 유형 1a 소자는 M4:M5:IrL (42%:45%:13%) 로 구성되는 방사 층을 함유하고, 유형 1b 소자는 M4:M5:IrL (40%:32%:28%) 로 구성되는 방사 층을 함유하고, 유형 2 소자는 M4:M5:IrLa:IrLb (30%:35%:30%:5%) 로 구성되는 방사 층을 함유하며, 이는 그들이 두 가지 상이한 Ir 착물을 함유함을 의미한다. 방사 층은 불활성 기체 분위기, 본 경우에는 아르곤에서 스핀적용되고, 160℃ 에서 10 min 동안 베이킹된다. 후자 위에 증기-침적되는 것은 정공 차단제 층 (10 nm ETM1) 및 전자 수송 층 (40 nm ETM1 (50%)/ETM2 (50%)) (Lesker 등으로부터의 증착 시스템, 전형적 증착 압력 5 x 10^{-6} mbar) 이다. 마지막으로, 알루미늄의 캐소드 (100 nm) (Aldrich 로부터의 고-순도 금속) 가 증착에 의해 적용된다. 소자를 공기 및 공기 습도로부터 보호하기 위해서, 소자를 마지막으로 캡슐에 넣고, 그 후 특성분석한다. 언급된 OLED 실시예는 아직 최적화되지 않았다. 표 1 은 수득된 데이타를 요약한다.

[0480] 표 3: 용액으로부터 가공된 재료에 관한 결과

실시예	방사체 소자	EQE (%) 1000 cd/m²	전압 (V) 1000 cd/m²	CIE x/y	LD50 (h) 1000 cd/m²
Sol-Ref-적색 1	IrRef3 Typ1a	15.0	6.2	0.61/0.38	4000
Sol-Ref-적색 2	IrRef1 IrRef3 Typ2	17.3	6.4	0.61/0.39	240000
Sol-적색 D1	IrRef1 Ir17 Typ2	19.9	6.2	0.64/0.35	310000
Sol-적색 D2	IrRef1 Ir18 Typ2	20.4	6.3	0.61/0.38	160000
Sol-Ref-녹색 1	IrRef1 Typ1a	19.6	5.2	0.36/0.61	190000
Sol-Ref-녹색 2	IrRef1 Typ1b	19.8	4.9	0.36/0.61	210000
Sol-Ref-녹색 3	IrRef4 Typ1b	22.0	5.3	0.33/0.64	310000

[0481]

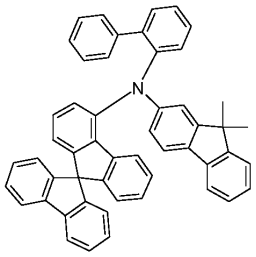
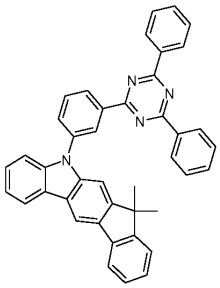
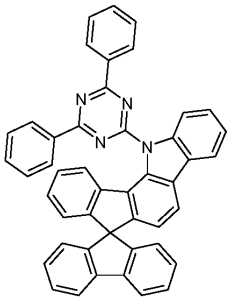
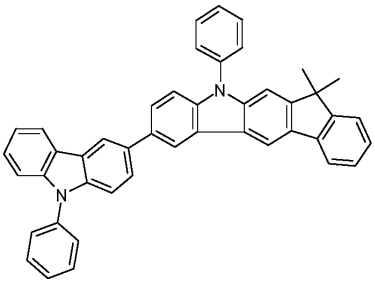
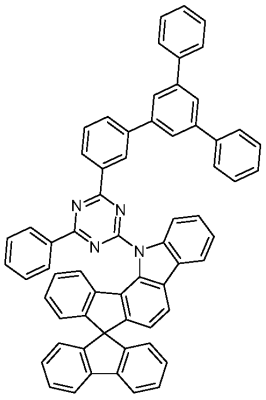
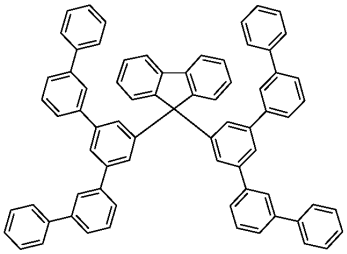
Sol-Ref-녹색 4	IrRef5 Typ1b	21.9	5.4	0.33/0.62	340000
Sol-Ref-녹색 5	IrRef6 Typ1b	21.7	5.4	0.34/0.62	320000
Sol-Ref-녹색 6	IrRef7 Typ1b	21.9	5.5	0.34/0.62	300000
Sol-녹색 D1	Ir5 Typ1a	20.4	5.7	0.38/0.58	170000
Sol-녹색 D2	Ir6 Typ1b	21.4	5.1	0.37/0.60	270000
Sol-녹색 D3	Ir11 Typ1b	21.4	5.1	0.37/0.60	190000
Sol-녹색 D4	Ir12 Typ1b	22.1	5.1	0.37/0.60	250000
Sol-녹색 D5	Ir15 Typ1b	22.0	5.1	0.37/0.60	260000
Sol-녹색 D6	Ir19 Typ1b	21.5	5.0	0.40/0.58	300000
Sol-녹색 D7	Ir23 Typ1b	22.1	5.3	0.39/0.58	180000
Sol-녹색 D8	Ir25 Typ1b	24.6	5.2	0.43/0.55	290000
Sol-녹색 D9	Ir29 Typ1b	23.1	5.2	0.40/0.58	270000
Sol-녹색 D10	Pt3 Typ1b	25.0	5.0	0.29/0.64	---
Sol-녹색 D11	Ir37 Typ1b	20.3	5.3	0.37/0.60	340000
Sol-녹색 D12	Ir44 Typ1b	24.3	5.2	0.37/0.60	380000
Sol-녹색 D13	Ir54 Typ1b	25.2	5.2	0.37/0.60	400000
Sol-녹색 D14	Ir55 Typ1b	24.0	5.4	0.38/0.58	340000
Sol-녹색 D15	IrP1 Typ1b	22.9	5.5	0.37/0.60	300000
Sol-녹색 D16	IrP3 Typ1b	25.1	5.6	0.37/0.59	210000
Sol-녹색 D17	Ir61 Typ1b	22.3	5.3	0.39/0.59	280000
Sol-녹색 D18	Ir62 Typ1b	22.8	5.3	0.34/0.62	300000
Sol-녹색 D19	Ir63 Typ1b	22.9	5.4	0.34/0.62	330000
Sol-녹색 D20	Ir64 Typ1b	23.4	5.2	0.34/0.62	360000

[0482]

Sol-녹색 D21	Ir65 Typ1b	23.6	5.1	0.34/0.61	320000

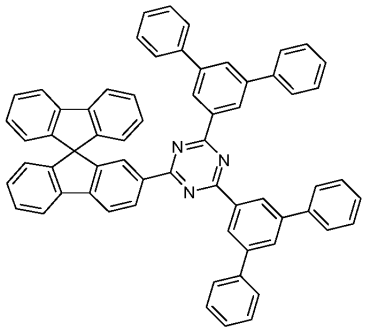
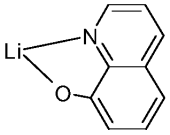
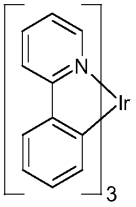
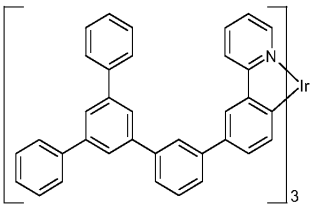
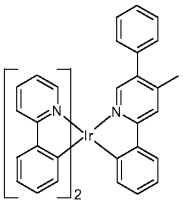
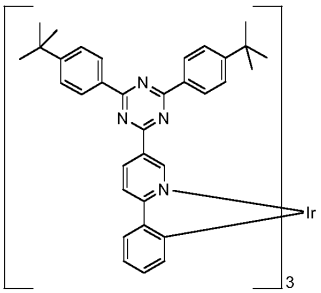
[0483]

[0484] **표 4: 사용된 재료의 구조식**

 HTM = M9 1450933-44-4	 M1 1257248-13-7
 M2 1615703-29-1	 M3 1357150-54-9
 M4 1616231-60-7	 M5 1246496-85-4

[0485]

[0486]

 ETM1 = HBM1 = M10 1233200-52-6	 ETM2 25387-93-3
 IrPPy 693794-98-8	 IrRef1 1269508-30-6
 IrRef2 1215692-34-4	 IrRef3 1202823-72-0