

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI 0620724-3 A2



* B R P I 0 6 2 0 7 2 4 A 2 *

(22) Data de Depósito: 18/12/2006

(43) Data da Publicação: 16/07/2013
(RPI 2219)

(51) Int.Cl.:

C09K 11/06

(54) Título: COMPLEXOS METÁLICOS
ELETROLUMINESCENTES COM TRIAZÓIS

(30) Prioridade Unionista: 20/12/2005 EP 05 113030.0

(73) Titular(es): Ciba Holding Inc.

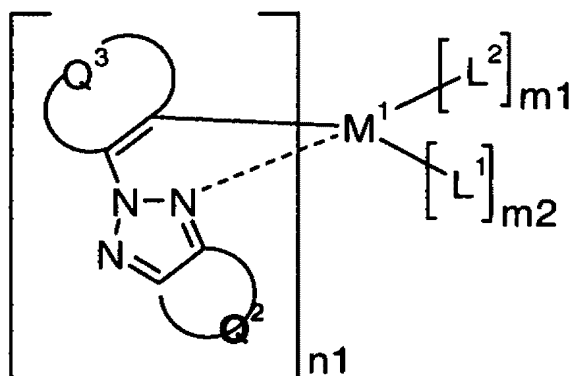
(72) Inventor(es): Paul Adriaan Van Der Schaaf, Roger Pretôt,
Roman Kolly, Thomas Schäfer

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006069803 de
18/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/074093de
05/07/2007

(57) **Resumo:** COMPLEXOS METÁLICOS ELETROLUMINESCENTES COM TRIAZÓIS. A presente invenção descreve complexos metálicos eletroluminescentes com triazóis da fórmula em que n_1 é um inteiro de 1 a 3, m_1 e m_2 são cada um inteiro 0, 1 ou 2, M^1 é um metal com um peso atômico maior que 40, L^1 é um ligando monodentado ou um ligando bidentado, L^2 é um ligando monodentado, Q^2 representa um grupo de ponte orgânico completando, junto com os átomos de carbono de ligação do anel triazol, um anel não aromático, anelado, carbocíclico ou heterocíclico, que pode ser opcionalmente apresenta um grupo formador de anel aromático ou heteroaromático condensado, que pode ser opcionalmente substituído, assim como novos intermediários para a preparação desses complexos, dispositivos eletrônicos compreendendo os complexos metálicos e seu uso em dispositivo eletrônicos, especialmente diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), como indicadores sensíveis a oxigênio, como indicadores fosforescentes em bioensaios, e como catalisadores.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPLEXOS METÁLICOS ELETROLUMINESCENTES COM TRIAZÓIS**".

A presente invenção refere-se a complexos metálicos eletroluminescentes com triazóis, novos intermediários para sua preparação, dispositivos eletrônicos compreendendo os complexos metálicos e seu uso em dispositivos eletrônicos, especialmente diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), como indicadores sensíveis a oxigênio, como indicadores fosforescentes em bioensaios, e como catalisadores.

Dispositivos eletrônicos orgânicos que emitem luz, tais como diodos emissores de luz que constituem mostradores, estão presentes em um muitos tipos diferentes de equipamentos eletrônicos. Em todos estes dispositivos, uma camada ativa orgânica é colocada entre duas camadas de contato elétrico. Pelo menos uma das camadas de contato elétrico é transmissora de luz para que a luz possa passar através da camada de contato elétrico. A camada ativa orgânica emite luz através da camada de contato elétrico transmissora de luz mediante aplicação de eletricidade através das camadas de contato elétrico.

O uso de compostos eletroluminescentes orgânicos como o componente ativo em diodos emissores de luz é bastante conhecido. Sabe-se que moléculas orgânicas simples tais como antraceno, derivados de tiazol, e derivados de cumarina apresentam eletroluminescência. Polímeros conjugados semicondutores também já foram usados como componentes eletroluminescentes, como descrito, por exemplo, nos documentos US-B-5.247.190, US-B-5.408.109 e EP-A-443 861.

Complexos de 8-hidroxiquinolato com íons metálicos trivalentes, particularmente alumínio, são bastante usados como componentes eletroluminescentes, como descrito, por exemplo, no documento US-A-5.552.678.

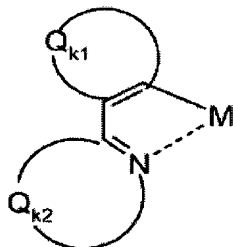
Burrows & Thompson relataram que fac-tris(2-fenilpiridina) irídio pode ser usado como o componente ativo em dispositivos emissores de luz orgânicos. (Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4.) O desempenho é maximizado quando o composto de irídio está presente em um material condutor hospedeiro. Thompson relatou ainda dispositivos nos quais a camada ativa é po-

li(N-vinil carbazol) dopado com fac-tris[2-(4',5'-difluorfenil)piridina-C'.sup.2,N]irídio(III). (Polymer Preprints 2000, 41(1), 770.)

J. A. C. Allison et al., J. Heterocyclic Chem. 12 (1975) 1275-1277 descrevem complexos de paládio com 2-fenila-1,2,3-triazol cloro e seu uso
5 como catalisadores na síntese de fenila triazinas cloradas.

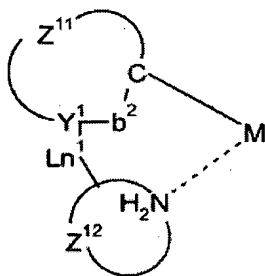
M. Nonoyama & C. Hayata, Transition Met. Chem. 3 (1978) 366-369 descrevem ciclometalações de 2-arila-4,5-dimetil-1,2,3-triazóis [H(C-N)] com cloreto de paládio (II), platina (II), ródio (III) e irídio (III) que resulta nas espécies $[MCl(C-N)]_2$ para $M = Pd$, ou Pt e $[MCl(C-N)_2]_2$ para $M = Rh$, ou Ir .
10 Estes complexos reagem com ligandos monodentados, L, tais como piridina e tri-n-butilfosfina para dar complexos de $MCl(C-N)L$ e $MCl(C-N)_2L$.

O documento US20020055014 refere-se a um dispositivo emissor de luz compreendendo um composto fosforescente. Compostos fosforescentes preferidos incluem compostos com uma estrutura parcial representada pela fórmula mostrada abaixo
15



onde M representa um metal de transição; Q_{k1} representa um grupo atômico necessário para formar um anel aromático de 5 ou 6 membros; e Q_{k2} representa um grupo atômico necessário para formar um anel azol aromático de 5 ou 6 membros. O anel azol aromático de 5 ou 6 membros completado por
20 Q_{k2} pode incluir triazol, mas não inclui 1,2,3-triazol.

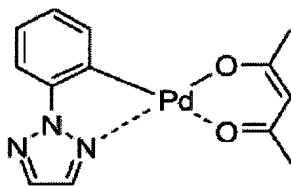
O documento US20010019782 descreve um material emissor de luz compreendendo um composto com uma estrutura parcial representada pela seguinte fórmula



onde Z^{11} e Z^{12} representam cada um um grupo de átomo não metálico requerido para formar um anel de 5 ou 6 membros com pelo menos um átomo de carbono e um átomo de nitrogênio, o referido anel opcionalmente tendo um substituindo ou formando um anel condensado com o outro anel; Ln^1 representa um grupo divalente; Y^1 representa um átomo de nitrogênio ou um átomo de carbono; b^2 representa uma ligação simples ou uma ligação dupla. Entre os exemplos preferidos do anel de 5 ou 6 membros formado por Z^{11} e Z^{12} estão anéis 1,2,3-triazol, e anéis 1,2,4-triazol. O grupo divalente Ln^1 não compreende uma ligação simples.

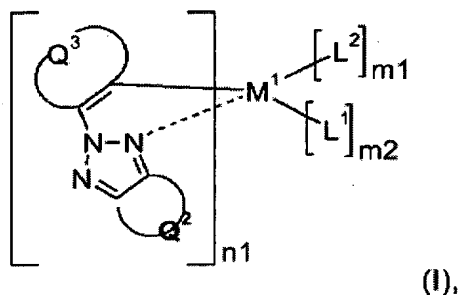
10 Complexos de irídio bis-ciclotmetalados fosforescentes contendo ligandos à base de benzoimidazol foram descritos por W.-S. Huang et al. em Chem. Mater. 16 (2004) 2480-2488.

15 Como 1H e ^{13}C RMN dos complexos metálicos ciclopalatados a seguir estão descritos em P. J. Steel, G. B. Caygill, Journal of Organometallic Chemistry 327 (1987) 101-114:



Entretanto, existe uma necessidade contínua de compostos eletroluminescentes com eficiência melhorada.

Por conseguinte, a presente invenção refere-se a compostos (isto é, complexos metálicos) da fórmula



onde

n_1 é um inteiro de 1 a 3,

m_1 e m_2 são um inteiro 0, 1 ou 2,

M^1 é um metal com um peso atômico maior que 40,

5 L^1 é um ligando monodentado ou um ligando bidentado,

L^2 é um ligando monodentado,

Q^2 representa um grupo de ponte orgânico completando, junto com os átomos de carbono de ligação do anel triazol, um anel não aromático, anelado, carbocíclico ou heterocíclico, que pode ser opcionalmente substituído,

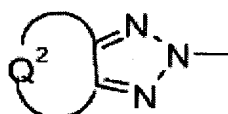
10 Q^3 representa um grupo formador de um anel aromático ou heteroaromático condensado, que pode ser opcionalmente substituído,

e ainda a um processo para sua preparação, dispositivos eletrônicos compreendendo os complexos metálicos e seu uso em dispositivos eletrônicos, especialmente diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), como indicadores

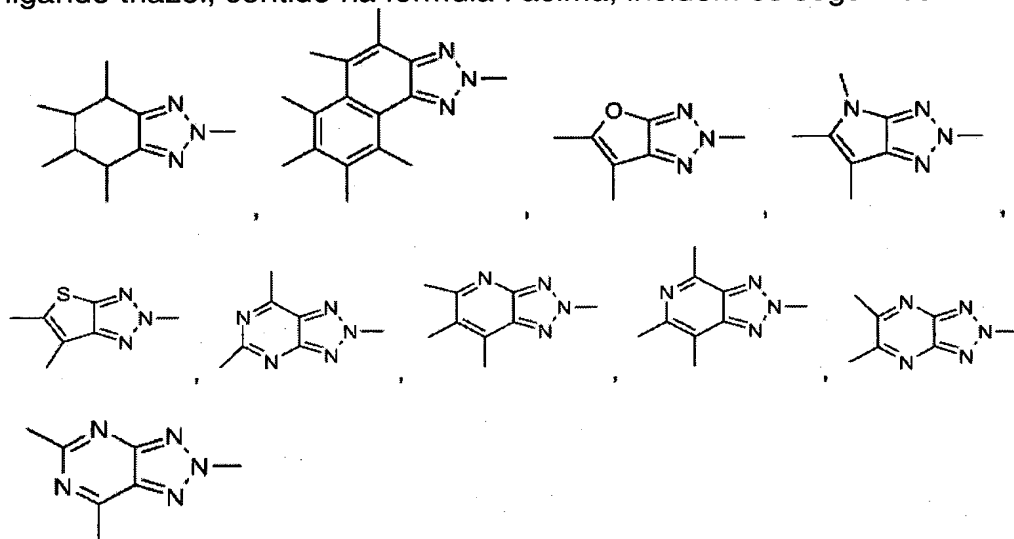
15 sensíveis a oxigênio, como indicadores fosforescentes em bioensaios, e como catalisadores.

A presente invenção refere-se a complexos metálicos compreendendo pelo menos um ligando derivado de um triazol anelado via seus átomos de carbono a um anel carbocíclico ou heterocíclico não aromático, especialmente a 2,4,5,6,7-pentahidro-benzotriazol. O composto pentahidro-benzotriazol no contexto da presente invenção significa um benzotriazol (carbocílico) ou um hetero-benzotriazol.

Exemplos para a porção da fórmula

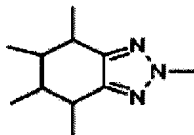


do ligando triazol, contido na fórmula I acima, incluem os seguintes:



ou,

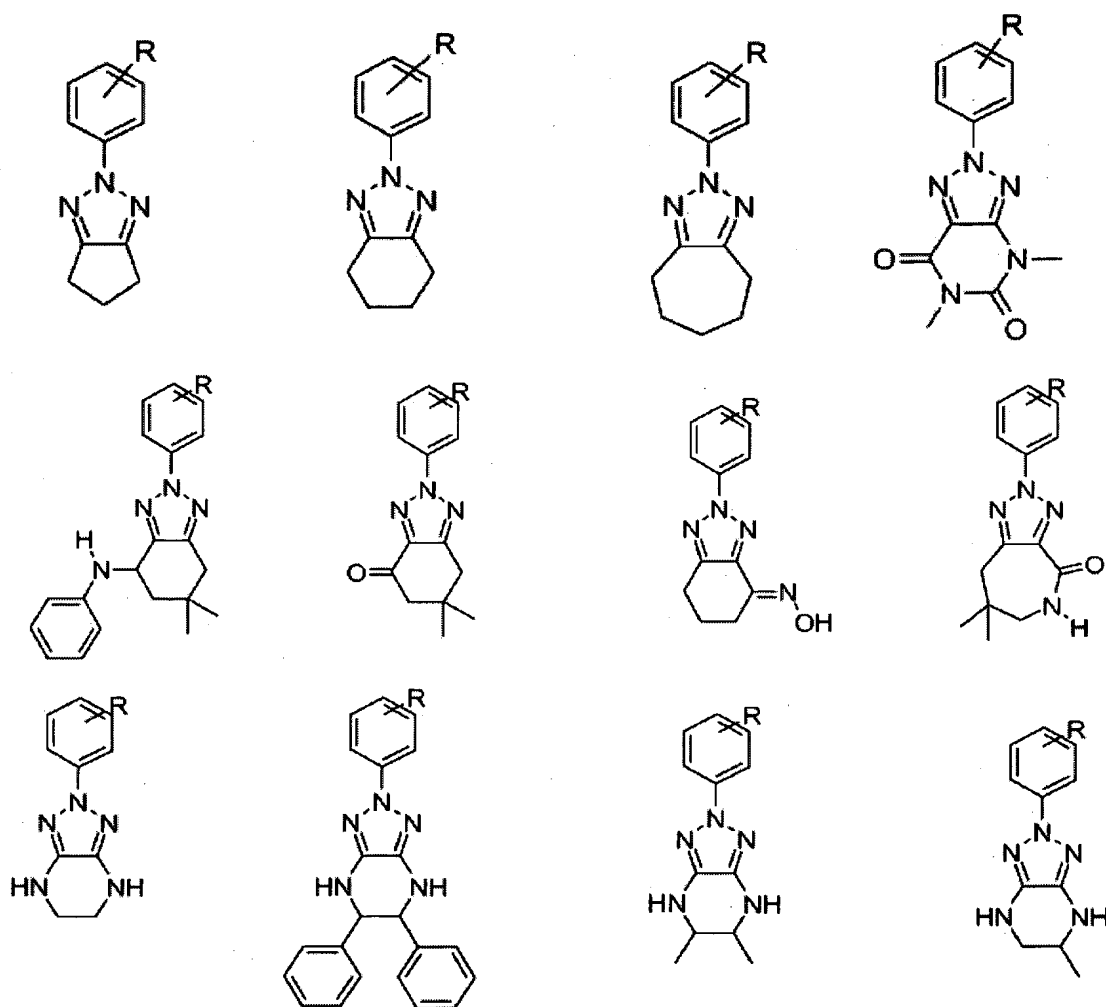
Fica entendido que as valências abertas na porção representam uma ligação covalente que não tem sua substituição limitada. De acordo com a presente invenção o complexo metálico compreende pelo menos um dos ligandos triazol acima, isto é, ele pode compreender dois ou três ou mais desses ligandos. Portanto, cada linha tracejada nas fórmulas acima indica a posição de uma ligação em relação a uma outra parte do mesmo ligando (inclusive substituintes), ou ainda átomos de hidrogênio. Por exemplo,



entre similares inclui

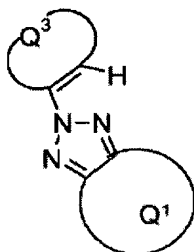
- 10 4-fenilamino-6,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol-2-ila,
4-oxo-6,6-dimetil-4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol-2-ila,
4-hidroxiimino-4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol-2-ila,
5-flúor-4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol-2-ila,
5-trifluormetil-4,5,6,7-tetrahidro-benzotriazol-2-ila.

- 15 Alguns exemplos de ligandos triazol adequados incluem aqueles das fórmula:



onde R é selecionado de hidrogênio, C₁-C₈alquila, um grupo hidroxila, um grupo mercapto, C₁-C₈alcóxi, C₁-C₈alquiltio, halogênio, halo-C₁-C₈alquila, um grupo ciano, um grupo aldeído, um grupo cetona, um grupo carboxil, um grupo éster, um grupo carbamoíla, um grupo amino, um grupo nitro ou um grupo silila.

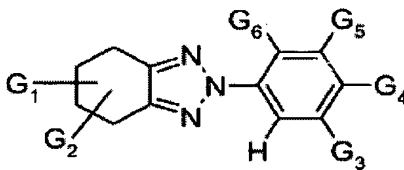
- 5 Os ligandos triazol adequados podem ser preparados, por exemplo, por hidrogenação de seus precursores insaturados (vide fórmula abaixo contendo o anel insaturado Q¹), seguindo-se métodos conhecidos na técnica. A preparação de derivados heterocíclicos tais como triazolopiperazinas está descrita nos procedimentos descritos por exemplo por Sato et al., *J. Organic Chemistry* 1978, 43, 341 ou pode seguir tais procedimentos.
- 10 Análogos dos presentes ligandos triazol contendo o anel Q¹



onde Q^1 corresponde a Q^2 no presente ligando exceto que ele é insaturado (isto é, contém o número máximo possível de ligações duplas etilênicas no sistema de anel, como, por exemplo, no caso de benzotriazol), geralmente são conhecidos ou podem ser produzidos de acordo com procedimentos conhecidos (vide, por exemplo, os documentos WO03/105538, WO05/054212 assim como as referências citadas nos mesmos).

Alguns outros procedimentos para a preparação de um anel triazol anelado via seus átomos de carbono a um anel não aromático, e úteis como um ligando triazol na presente invenção, estão descritos no documento WO05/093007 e em Abdel Hamid et al., Egypt. Organic Preparations and Procedures International (1993), 25(5), 569-75 (CAN 120:217442).

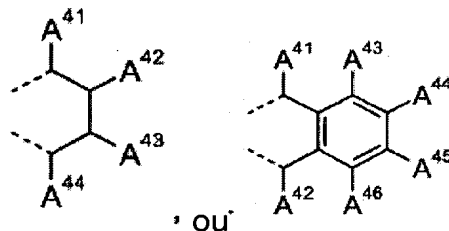
Alguns dos ligandos triazol úteis na presente invenção são compostos novos. A invenção por conseguinte também se refere a um composto da fórmula



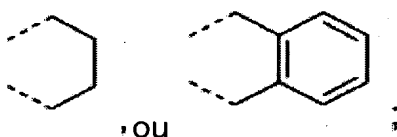
onde

G_1 e G_2 , independentemente, são hidrogênio, CN, halogênio, C_1 - C_{12} alquila, C_1 - C_{12} haloalquila, C_1 - C_{12} alcóxi, C_1 - C_{12} alquiltio, C_5 - C_{12} cicloalquila, C_5 - C_{12} cicloalcóxi, C_5 - C_{12} cicloalquiltio, C_6 - C_{12} arila, C_2 - C_{10} heteroarila, C_7 - C_{15} arilalquila, C_6 - C_{12} arilóxi, C_6 - C_{12} arilamino;

ou G_1 e G_2 , se ligando a átomos vizinhos, juntos são um grupo de fórmula



onde A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} e A^{47} são independentemente uns dos outros H, halogênio, CN, C_1 - C_{12} alquila, C_1 - C_{12} haloalquila, C_1 - C_{12} alcóxi, C_1 - C_{12} alquiltio, C_6 - C_{12} arila; especialmente



- ou G_1 e G_2 , se ligando ao mesmo átomo de carbono, juntos são $=O$ ou $=NR^{25}$ ou $=N-OR^{25}$ ou $=N-OH$; onde R^{25} é C_1 - C_{12} alquila ou ciclohexila;
- 5 G_3 , G_4 , G_5 e G_6 independentemente são selecionados de hidrogênio, C_4 - C_{18} alquila, C_1 - C_8 perfluoralquila, flúor;
- e pelo menos um de G_3 , G_4 , G_5 e G_6 é diferente de hidrogênio;
- especialmente um de G_3 , G_4 , G_5 e G_6 sendo CF_3 ou F, os outros sendo hidrogênio ou F.
- 10

Exemplos específicos de



estão dados abaixo na definição de Y^1 , Y^2 e Y^3 .

- O termo "ligando" significa uma molécula, íon, ou átomo que é preso à esfera de coordenação de um íon metálico. O termo "complexo",
- 15 quando usado como substantivo, significa um composto com pelo menos um íon metálico e pelo menos um ligando. O termo "grupo" significa uma parte de um composto, tal como um substituinte em um composto orgânico ou um ligando em um complexo. O termo "facial" significa um isômero de um complexo, Ma_3b_3 , com geometria octaédrica, no qual os três grupos "a" são todos adjacentes, isto é, nos cantos de uma face triangular do octaedro. O
- 20 termo "meridional" significa um isômero de um complexo, Ma_3b_3 , com geo-

metria octaédrica, no qual os três grupos "a" ocupam três posições de modo que dois são trans um em relação ao outro, isto é, os três grupos "a" ficam em três posições coplanares, formando um arco através da esfera de coordenação que pode ser considerado como um meridiano. A expressão "adjacente a", quando usada para indicar camadas em um dispositivo, não significa necessariamente que uma camada é imediatamente vizinha de uma outra camada. O termo "fotoativo" refere-se a qualquer material que apresente eletroluminescência e/ou fotossensibilidade.

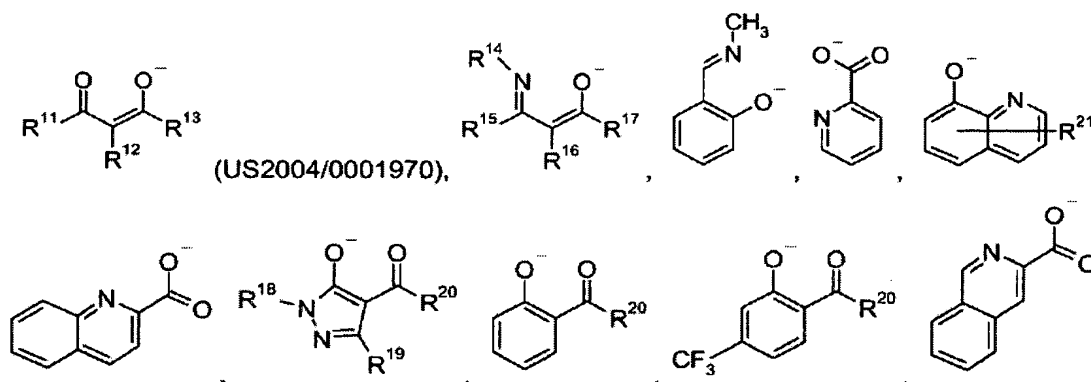
O metal geralmente é um metal M^1 com um peso atômico maior que 40.

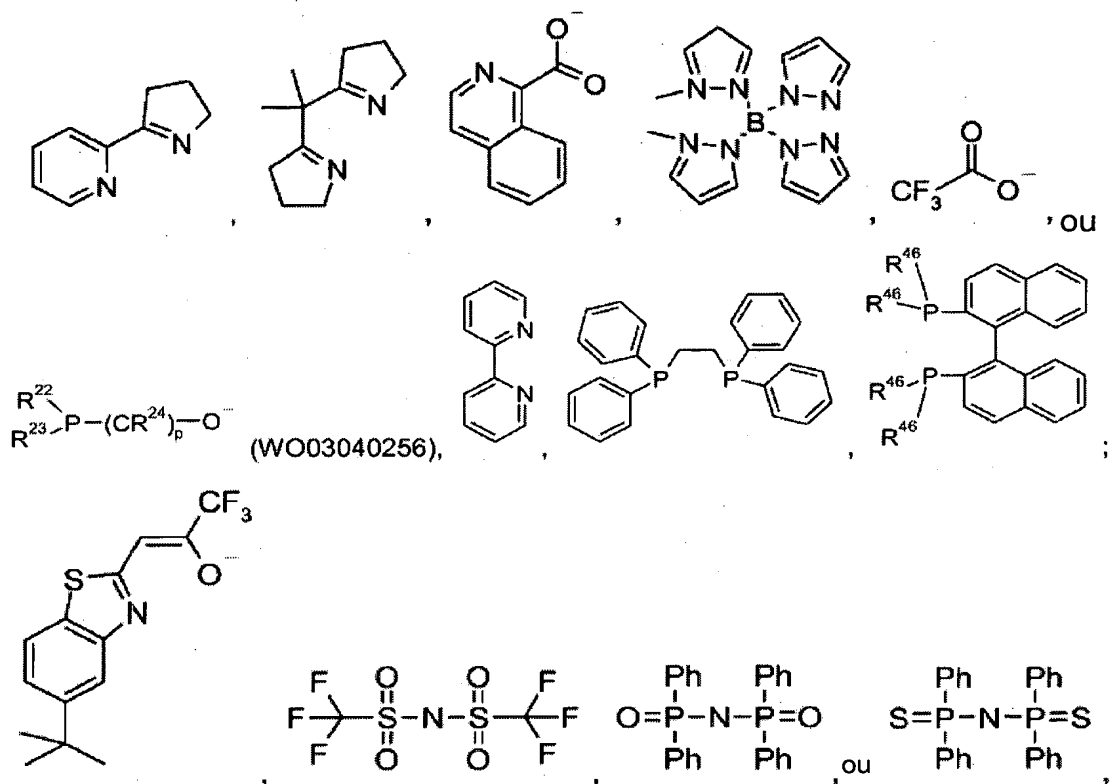
De preferência p metal M^1 é selecionado do grupo que consiste em Fe, Ru, Ni, Co Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Tl, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Ag e Au.

Mais preferivelmente o metal é selecionado de Ir, Rh e Re assim como Pt e Pd, onde Ir é mais preferido.

O ligando é de preferência um ligando bidentado monoaniônico. Em geral estes ligandos possuem N, O, P, ou S como átomos de coordenação e formam anéis de 5 ou 6 membros quando coordenados ao irídio. Grupos de coordenação adequados incluem amino, imino, amido, alcóxido, carboxilato, fosfino, tiolato, e similares. Exemplos de compostos primitivos adequados para esses ligandos incluem β -dicarbonilas (ligandos β -enolato), e seus análogos N e S; ácidos amino carboxílicos (ligandos aminocarboxilato); ácidos piridina carboxilílicos (ligandos iminocarboxilato); derivados de ácido salicílico (ligandos salicilato); hidroxiquinolininas (ligandos hidroxiquinolinato) e seus análogos S; e diarilfosfinoalcanóis (ligandos diarilfosfinoalcóxido).

Exemplos de ligandos bidentados, L^1 ou L' , são





onde

R^{11} e R^{15} são independentemente uns dos outros hidrogênio, C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{18} arila, C_2 - C_{10} heteroarila, ou C_1 - C_8 perfluoralquila,

R^{12} e R^{16} são independentemente uns dos outros hidrogênio, ou C_1 -

5 C_8 alquila, e

R^{13} e R^{17} são independentemente uns dos outros hidrogênio, C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{18} arila, C_2 - C_{10} heteroarila, C_1 - C_8 perfluoralquila, ou C_1 - C_8 alcóxi, e

R^{14} é C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{10} arila, ou C_7 - C_{11} aralquila,

R^{18} é C_6 - C_{10} arila,

10 R^{19} é C_1 - C_8 alquila,

R^{20} é C_1 - C_8 alquila, ou C_6 - C_{10} arila,

R^{21} é hidrogênio, C_1 - C_8 alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi, que pode ser parcialmente ou totalmente fluorado,

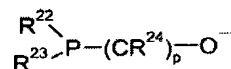
R^{22} e R^{23} são independentemente uns dos outros $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$, ou $\text{C}_6(\text{H}+\text{F})_5$,

15 R^{24} pode ser igual ou diferente em cada ocorrência e é selecionado de H, ou $\text{C}_n(\text{H}+\text{F})_{2n+1}$,

p é 2, ou 3, e

R^{46} é C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{18} arila, ou C_6 - C_{18} arila, que é substituído com C_1 - C_8 alquila.

Exemplos de ligandos fosfino alcóxido adequados

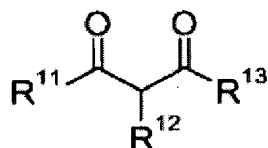


(WO03040256) estão listados abaixo:

5 3-(difenilfosfino)-1-oxipropano [dppO]

1,1-bis(trifluormetil)-2-(difenilfosfino)-etóxido [tfmdpeO].

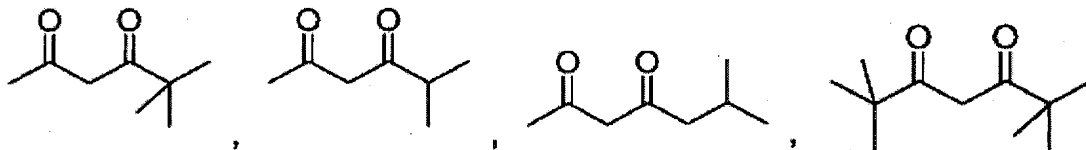
Exemplos de compostos HL particularmente adequados,



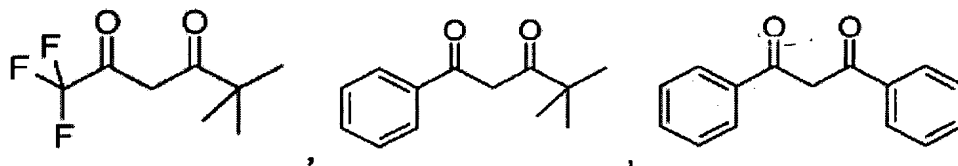
dos quais os ligandos L são derivados, incluem



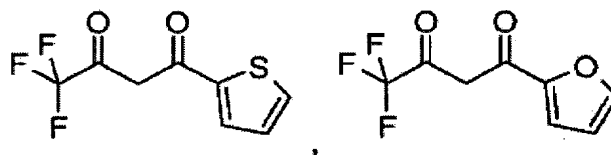
(2,4-pentanodionato [acac]),



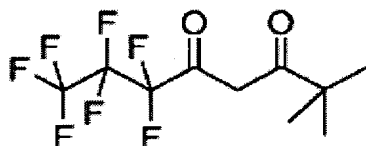
10 (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato [TMH]),



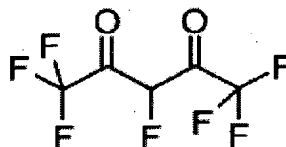
(1,3-difenil-1,3-propanodionato [DI]),



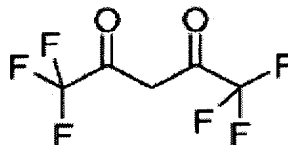
(4,4,4-trifluór-1-(2-tienil)-1,3-butanodionato [TTFA]),



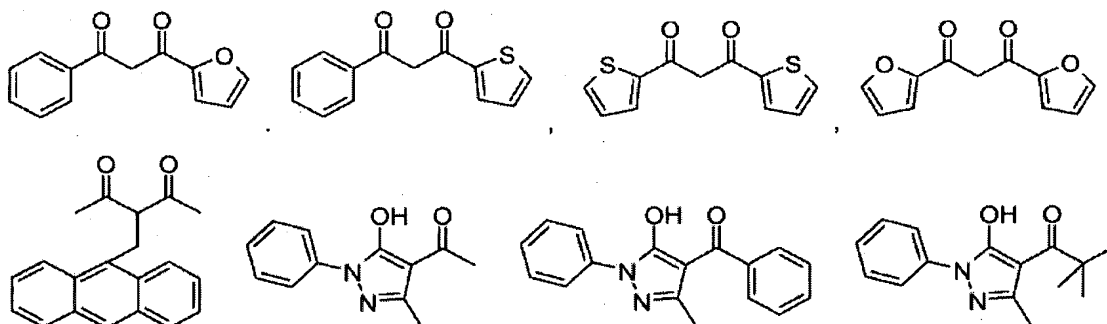
(7,7-dimetil-1,1,1,2,2,3,3-heptafluór-4,6-octanodionato [FOD]),



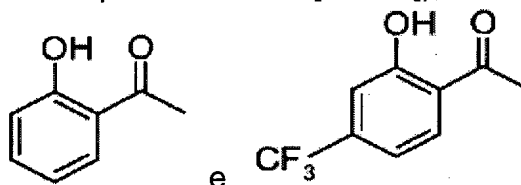
(1,1,1,3,5,5,5-heptafluor-2,4-pentanedionato [F7acac]),



(1,1,1,5,5,5-hexafluor-2,4-pentanedionato [F6acac]),



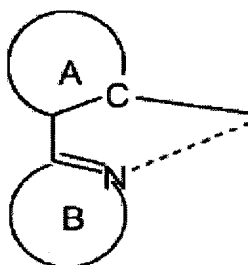
(1-fenila-3-metila-4-i-butil-pirazolinonato [FMBP]),



Os compostos primitivos de hidroxiquinolina, HL, podem ser substituídos com grupos tais como grupos alquila ou alcóxi que podem ser parcialmente ou totalmente fluorados. Em geral, esses compostos encontram-se comercialmente disponíveis. Exemplos de ligandos hidroxiquinolinato, L, adequados incluem:

- 8-hidroxiquinolinato [8hq]
- 2-metila-8-hidroxiquinolinato [Me-8hq]
- 10-hidroxibenzoquinolinato [10-hbq]

Em uma outra modalidade da presente invenção o ligando bidentado, L^1 , ou L' , é um ligando de fórmula



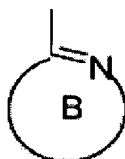
onde

o anel A,



representa um grupo arila opcionalmente substituído que pode opcionalmente conter heteroátomos,

5 o anel B,

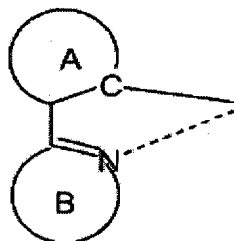


representa um grupo arila contendo nitrogênio opcionalmente substituído, que pode opcionalmente conter ainda heteroátomos, ou o anel A pode ser tomado com o anel B que se liga ao anel A para formar um anel.

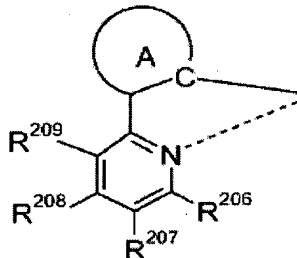
O anel A preferido inclui um grupo fenila, um grupo fenila substituído, um grupo naftil, um grupo naftil substituído, um grupo furil, um grupo furil substituído, um grupo benzofuril, um grupo benzofuril substituído, um grupo tienil, um grupo tienil substituído, um grupo benzotienil, um grupo benzotienil substituído, e similares. O substituinte no grupo fenila substituído, grupo naftil substituído, grupo furil substituído, grupo benzofuril substituído, grupo tienil substituído, e grupo benzotienil substituído inclui grupos C₁-C₂₄alquila, grupos C₂-C₂₄alquenil, grupos C₂-C₂₄alquinil, grupos arila, grupos heteroarila, grupos C₁-C₂₄alcóxi, grupos C₁-C₂₄alquiltio, um grupo ciano, grupos C₂-C₂₄acil, grupos C₁-C₂₄alquilocarbonil, um grupo nitro, átomos de halogênio, grupos alquilenodióxi, e similares tais como C₁-C₂₄haloalquila.

20

Na referida modalidade o ligando bidentado

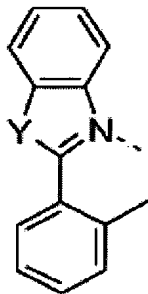


é de preferência um grupo de fórmula

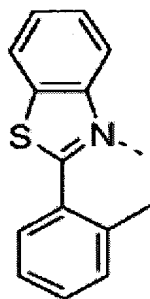


- onde R^{206} , R^{207} , R^{208} , e R^{209} são independentemente uns dos outros hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_2 - C_{24} alquenil, C_2 - C_{24} alquinil, arila, heteroarila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, ciano, acil, alquilocarbonil, um grupo nitro, ou um
- 5 átomo de halogênio; o anel A representa um grupo arila ou heteroarila opcionalmente substituído; ou o anel A pode ser tomado com o grupo piridil que se liga ao anel A para formar um anel; o grupo alquila, o grupo alquenila, o grupo alquinila, o grupo arila, o grupo heteroarila, o grupo alcóxi, o grupo
- 10 R^{206} , R^{207} , R^{208} , e R^{209} podem ser substituídos.

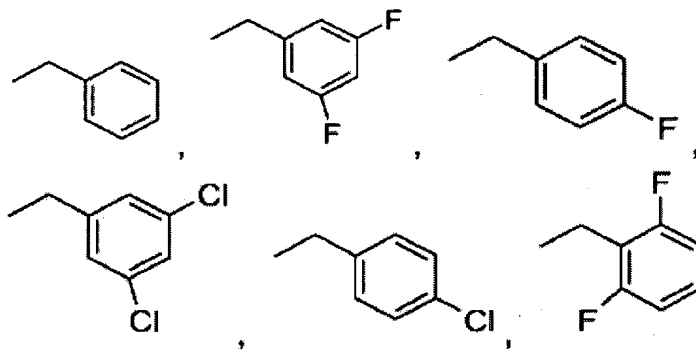
Um exemplo de uma classe preferida de ligandos bidentados, L^1 , L' ou L'' , são compostos da fórmula



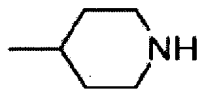
especialmente



onde Y é S, O, NR^{200} , onde R^{200} é hidrogênio, ciano, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila, $\text{C}_2\text{-C}_4$ alquenil, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ arila opcionalmente substituído, especialmente fenila, $-(\text{CH}_2)_r\text{-Ar}$, onde Ar é um $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ arila opcionalmente substituído, especialmente



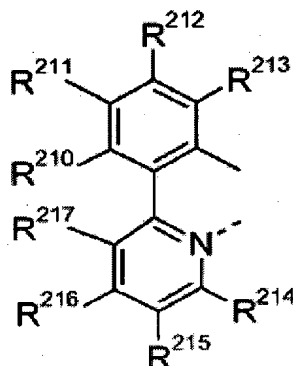
- 5 um grupo $-(\text{CH}_2)_{r'}\text{X}^{20}$, onde r' é um inteiro de 1 a 5, X^{20} é halogênio, especialmente F, ou Cl; hidróxi, ciano, $-\text{O}-\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila, $\text{di}(\text{C}_1\text{-C}_4\text{alquila})$ amino, amino, ou ciano; um grupo $-(\text{CH}_2)_r\text{OC(O)}(\text{CH}_2)_{r''}\text{CH}_3$, onde r é 1, ou 2, e r'' é 0, ou 1;



$-\text{NH-Ph}$, $-\text{C(O)CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{-O}-(\text{CH}_2)_2\text{-Si(CH}_3)_3$, ou



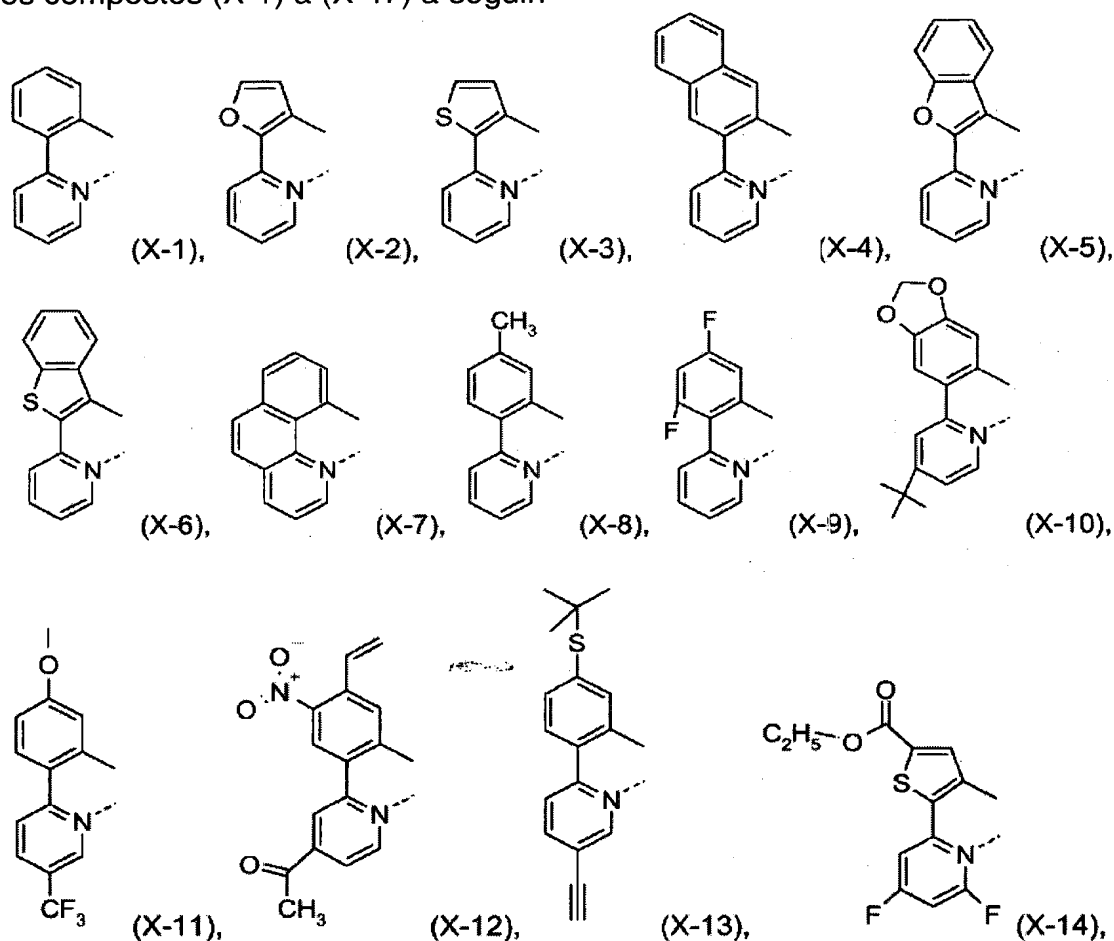
- 10 Uma outra classe preferida de ligandos bidentados, L^1 , L' ou L'' , é um composto de fórmula

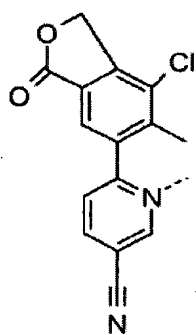


- onde R^{214} é hidrogênio, halogênio, especialmente F, ou Cl; nitro, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 perfluoralquila, C_1 - C_4 alcóxi, ou C_6 - C_{10} arila opcionalmente substituída, especialmente fenila,
- R^{215} é hidrogênio, halogênio, especialmente F, ou Cl; C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 perfluoralquila, C_6 - C_{10} arila opcionalmente substituída, especialmente fenila, ou C_6 - C_{10} perfluorarila opcionalmente substituída, especialmente C_6F_5 ,
- R^{216} é hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 perfluoralquila, C_6 - C_{10} arila opcionalmente substituído, especialmente fenila, ou C_6 - C_{10} perfluorarila opcionalmente substituída, especialmente C_6F_5 ,
- R^{217} é hidrogênio, halogênio, especialmente F, ou Cl; nitro, ciano, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 perfluoralquila, C_1 - C_4 alcóxi, ou C_6 - C_{10} arila opcionalmente substituída, especialmente fenila,
- R^{210} é hidrogênio,
- R^{211} é hidrogênio, halogênio, especialmente F, ou Cl; nitro, ciano, C_1 - C_4 alquila, C_2 - C_4 alquenil, C_1 - C_4 perfluoralquila, $-O$ - C_1 - C_4 perfluoralquila, tri(C_1 - C_4 alquila)silanila, especialmente tri(metila)silanila, C_6 - C_{10} arila opcionalmente substituída, especialmente fenila, ou C_6 - C_{10} perfluorarila opcionalmente substituída, especialmente C_6F_5 ,
- R^{212} é hidrogênio, halogênio, especialmente F, ou Cl; nitro, hidróxi, mercapto, amino, C_1 - C_4 alquila, C_2 - C_4 alquenil, C_1 - C_4 perfluoralquila, C_1 - C_4 alcóxi, $-O$ - C_1 - C_4 perfluoralquila, $-S$ - C_1 - C_4 alquila, um grupo $-(CH_2)_rX^{20}$, onde r é 1, ou 2, X^{20} é halogênio, especialmente F, ou Cl; hidróxi, ciano, $-O$ - C_1 - C_4 alquila, di(C_1 - C_4 alquila)amino, $-CO_2X^{21}$, onde X^{21} é H, ou C_1 - C_4 alquila; $-CH=CHCO_2X^{22}$, onde X^{22} é C_1 - C_4 alquila; $-CH(O)$, $-SO_2X^{23}$, $-SOX^{23}$, $-NC(O)X^{23}$, $-NSO_2X^{23}$, $-NHX^{23}$, $-N(X^{23})_2$, onde X^{23} é C_1 - C_4 alquila; tri(C_1 -

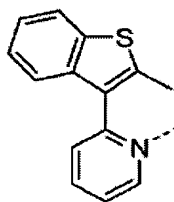
C₄alquila)siloxanila, -O-C₆-C₁₀arila opcionalmente substituído, especialmente fenóxi, ciclohexila, C₆-C₁₀arila opcionalmente substituído, especialmente fenila, ou C₆-C₁₀perfluorarila opcionalmente substituído, especialmente C₆F₅, e R²¹³ é hidrogênio, nitro, ciano, C₁-C₄alquila, C₂-C₄alquenil, C₁-C₄perfluoralquila, -O-C₁-C₄perfluoralquila, tri(C₁-C₄alquila)silanila, ou C₆-C₁₀arila opcionalmente substituída, especialmente fenila.

Exemplos específicos de ligandos bidentados, L¹, L' ou L'', são os compostos (X-1) a (X-47) a seguir:

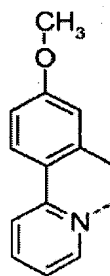




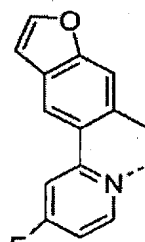
(X-15),



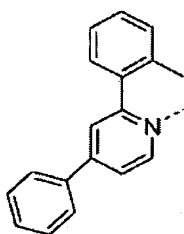
(X-16),



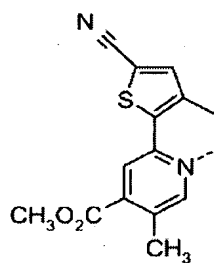
(X-17),



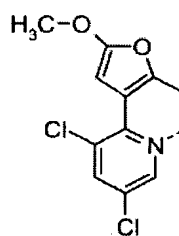
(X-18),



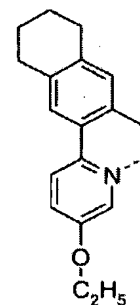
(X-19),



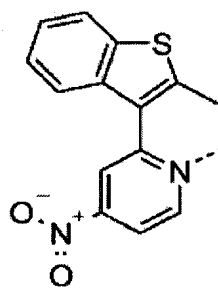
(X-20),



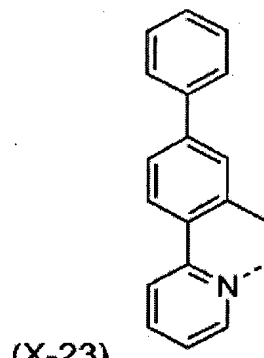
(X-21),



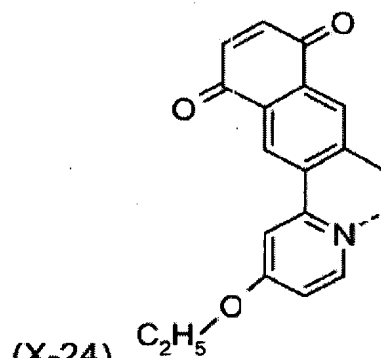
(X-22),



22),

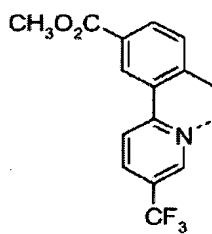


(X-23),

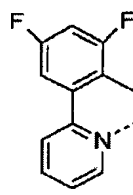


(X-24),

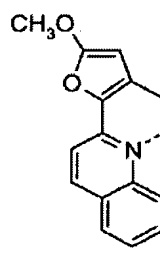
(X-25),



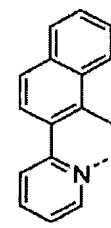
(X-26),



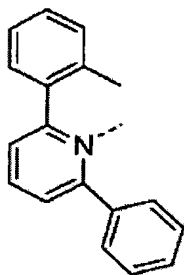
(X-27),



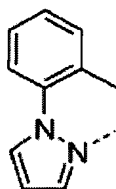
(X-28), ou



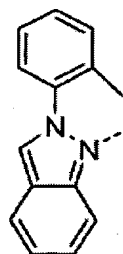
(X-29), ou



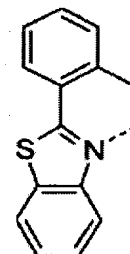
(X-30),



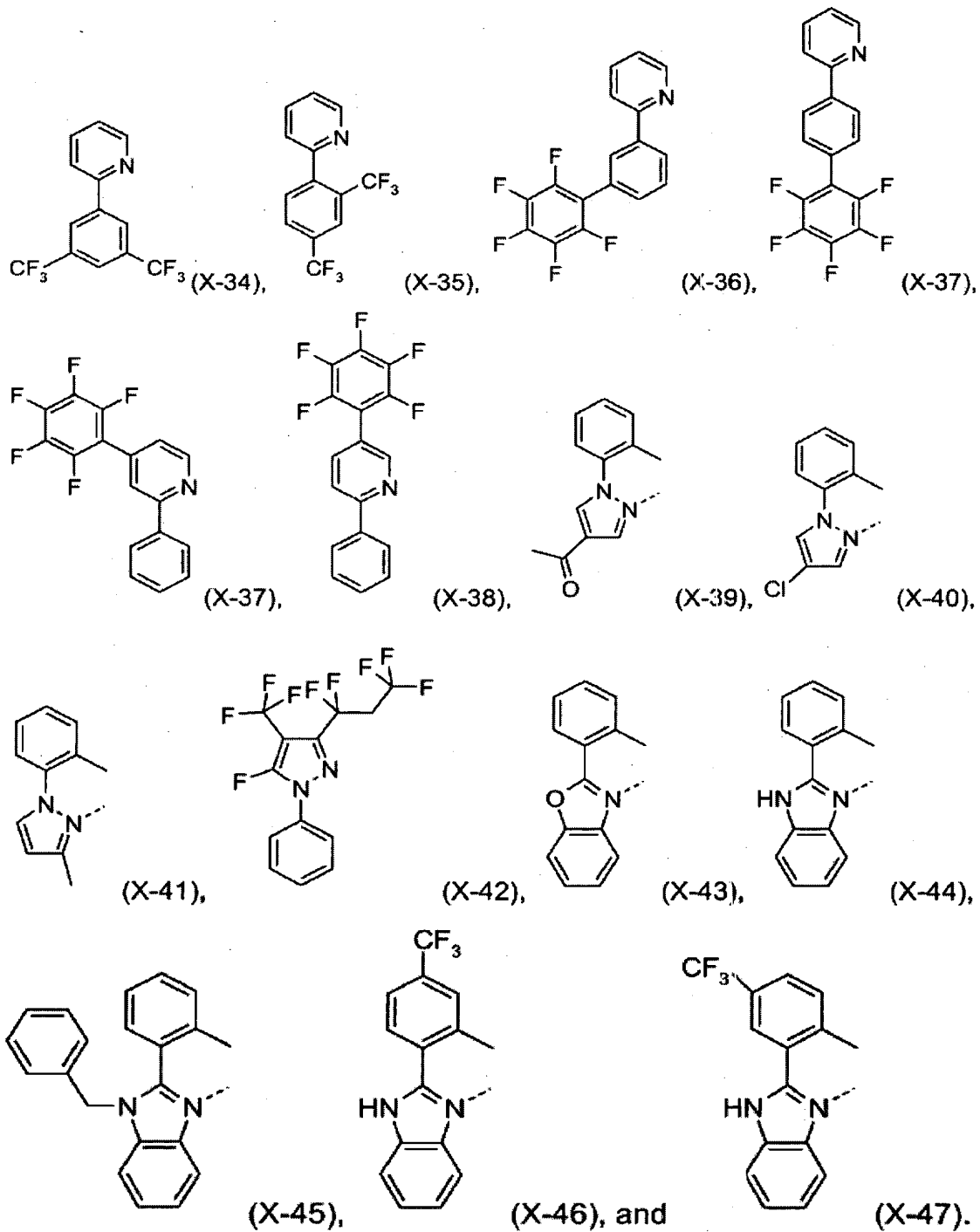
(X-31),



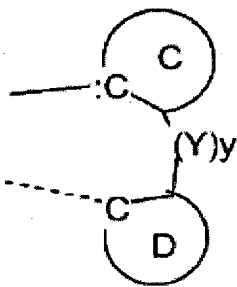
(X-32),



(X-33),



Uma outra classe preferida de ligandos bidentados, L^1 , L' são aqueles de fórmula

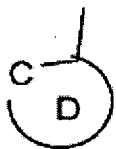


onde
o grupo C,



representa um carbeno acíclico, um carbeno cíclico (anel C), que pode opcionalmente conter heteroátomos,

5 o anel D,



representa um grupo arila opcionalmente substituído que pode opcionalmente conter heteroátomos,

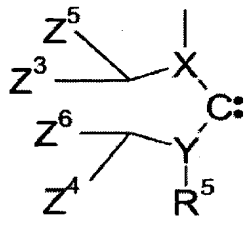
Y é $-\text{C}(=\text{O})-$, ou $-\text{C}(\text{X}^1)_2-$, onde X^1 é hidrogênio, ou C_{1-4} alquila, especialmente hidrogênio, e

10 y é 0, ou 1, especialmente 0.

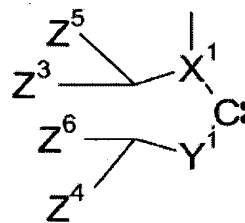
Se o grupo



representa um carbeno nucleofílico acíclico ele é de preferência um grupo da seguinte fórmula

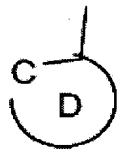


onde $X = Y = \text{N, B, ou P}$;

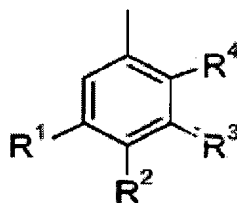


onde X^1 é N, ou P e Y^1 é S, ou O; $>\text{SiX}^2\text{X}^3$, ou $>\text{CZ}^5\text{Z}^3$, onde X^2 e X^3 são independentemente uns dos outros $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila e R^5 , Z^3 , Z^4 , Z^5 e Z^6 são como definidos abaixo.

- 5 y é 0, ou 1, especialmente 0. O anel D,



é de preferência um grupo de fórmula



onde R^1 a R^4 são substituintes e podem ser tomados juntos para formar um anel.

- R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são independentemente uns dos outros hidrogênio, halogênio, especialmente F, ou Cl; nitro, ciano, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila, $\text{C}_1\text{-C}_4$ perfluoralquila, ou $\text{C}_1\text{-C}_4$ alcóxi, $-\text{S-C}_1\text{-C}_4$ alquila, $-\text{O-C}_1\text{-C}_4$ perfluoralquila, $-\text{SO}_2\text{X}^{22}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{X}^{22}$, onde X^{22} é $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, ciclohexila, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ arila opcionalmente substituída, especialmente fenila, $-\text{O-CH}_2\text{-C}_6\text{-C}_{10}$ arila opcionalmente substituída, especialmente benzilóxi, ou $-\text{O-C}_6\text{-C}_{10}$ arila opcionalmente substituída, especialmente fenóxi;
- 15 R^1 é de preferência hidrogênio, halogênio, especialmente F, ou Cl; nitro, cia-

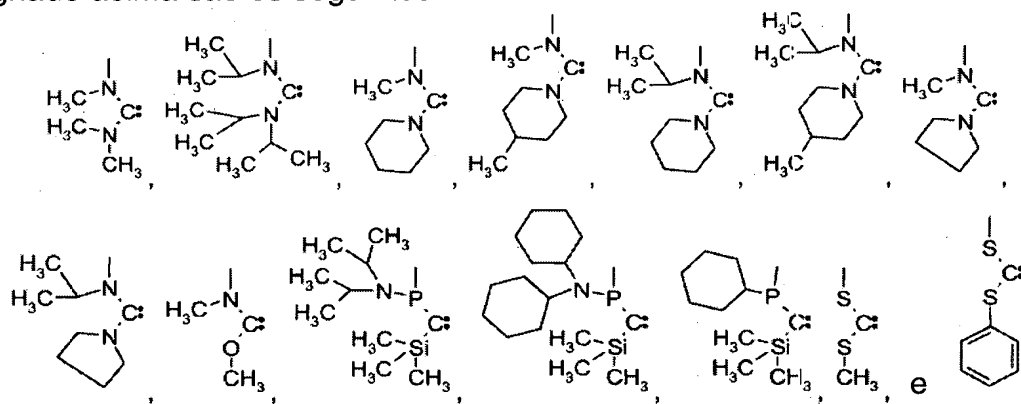
no, C₁-C₄alquila, C₁-C₄perfluoralquila, ou C₁-C₄alcóxi.

R² é de preferência hidrogênio, nitro, ciano, C₁-C₄alquila, C₁-C₄perfluoralquila, C₁-C₄alcóxi, -S-C₁-C₄alquila, -O-C₁-C₄perfluoralquila, -SO₂X²², -CO₂X²², onde X²² é C₁-C₄alquila; C₆H₄CF₃, ou opcionalmente substituído -O-C₆-C₁₀arila, especialmente fenóxi.

R³ é de preferência hidrogênio, nitro, ciano, C₁-C₄alquila, C₁-C₄perfluoralquila, C₁-C₄alcóxi, -S-C₁-C₄alquila, ou -O-C₁-C₄perfluoralquila.

R⁴ é de preferência hidrogênio.

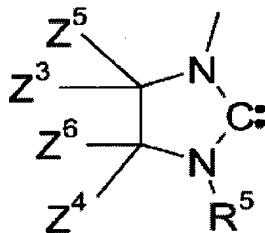
Exemplos que especificam as possibilidades para o grupo designado acima são os seguintes:



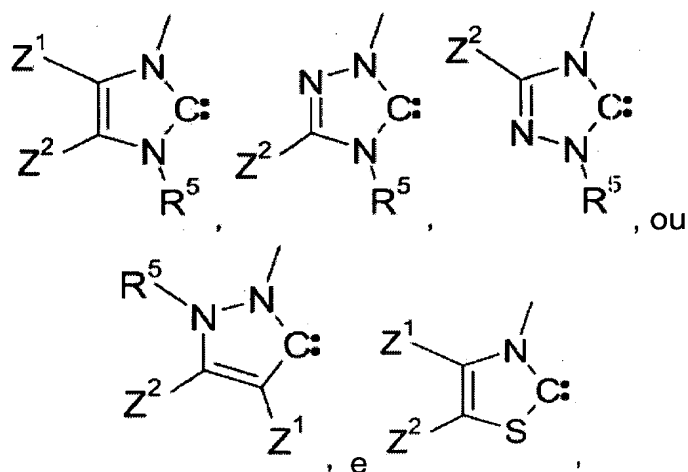
Carbenos cíclicos,



(ring C), são preferidos a carbenos acíclicos. Exemplos de um anel C são os seguintes:



especialmente

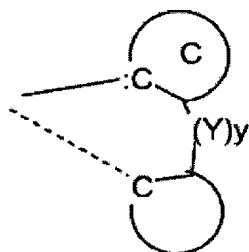


onde

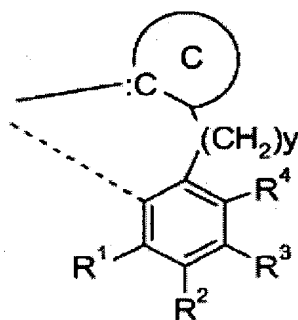
R^5 é um substituinte, especialmente hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_2 - C_{24} alquenil, C_2 - C_{24} alquinil, C_2 - C_{24} alcoxicarbonila, arila, C_1 - C_{24} carboxilato, C_1 - C_{24} alcóxi, C_2 - C_{24} alquenilóxi, C_2 - C_{24} alquinilóxi, ou arilóxi, que pode ser opcionalmente substituído com C_1 - C_8 alquila, halogênio, C_1 - C_8 alcóxi, ou com um grupo fenila, que pode ser substituído com halogênio, C_1 - C_8 alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi; e

- 5 Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 e Z^6 são independentemente uns dos outros selecionado do grupo que consiste em hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_2 - C_{24} alquenil, C_2 - C_{24} alquinil, C_2 - C_{24} alcoxicarbonila, arila, C_1 - C_{24} carboxilato, C_1 - C_{24} alcóxi, C_2 - C_{24} alquenilóxi, C_2 - C_{24} alquinilóxi, ou arilóxi, onde cada um de Z^1 , Z^2 , Z^3 e Z^4 sendo opcionalmente substituído com C_1 - C_8 alquila, halogênio, C_1 - C_8 alcóxi, ou com um grupo fenila, que pode ser opcionalmente substituído com halogênio, C_1 - C_8 alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi, ou
- 10 Z^1 e Z^2 , se possível, formam um anel aromático ou heteroaromático, e/ou
- 15 Z^3 , Z^4 , Z^5 e Z^6 , se possível, formam um anel alquila ou heteroalquila.

Na referida modalidade o ligando



(L^1) é de preferência um grupo de fórmula

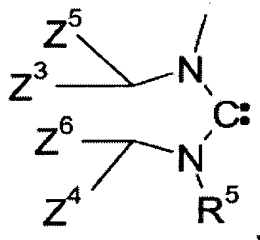


onde

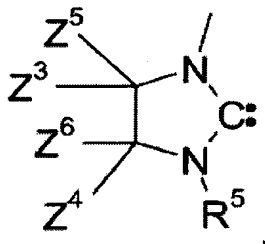
R^1 a R^4 são substituintes e podem ser tomados juntos para formar um anel,
 y é 0, ou 1, especialmente 0,
 o grupo C,



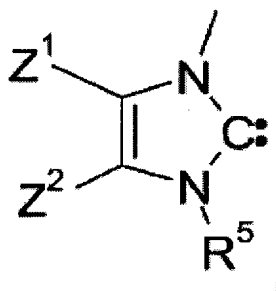
5 é um grupo (carbeno nucleofílico) da seguinte fórmula

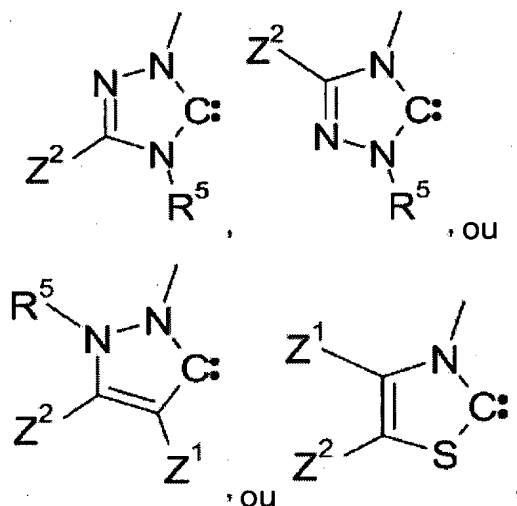


especialmente



muito especialmente





onde

- R^5 é um substituinte, especialmente hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_2 - C_{24} alquenil, C_2 - C_{24} alquinil, C_2 - C_{24} alcoxicarbonila, arila, C_1 - C_{24} carboxilato, C_1 - C_{24} alcóxi, C_2 - C_{24} alquenilóxi, C_2 - C_{24} alquinilóxi, ou arilóxi, que pode ser opcionalmente substituído com C_1 - C_8 alquila, halogênio, C_1 - C_8 alcóxi, ou com um grupo fenila, que pode ser substituído com halogênio, C_1 - C_8 alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi; e
- Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 e Z^6 são independentemente uns dos outros selecionado do grupo que consiste em hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_2 - C_{24} alquenil, C_2 - C_{24} alquinil, C_2 - C_{24} alcoxicarbonila, arila, C_1 - C_{24} carboxilato, C_1 - C_{24} alcóxi, C_2 - C_{24} alquenilóxi, C_2 - C_{24} alquinilóxi, ou arilóxi, onde cada um de Z^1 , Z^2 , Z^3 e Z^4 sendo opcionalmente substituído com C_1 - C_8 alquila, halogênio, C_1 - C_8 alcóxi, ou com um grupo fenila, que pode ser opcionalmente substituído com halogênio, C_1 - C_8 alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi, ou
- Z^1 e Z^2 , se possível, formam um anel aromático ou heteroaromático, e/ou Z^3 , Z^4 , Z^5 e Z^6 , se possível, formam um anel alquila ou heteroalquila.

Em uma modalidade preferida da presente invenção o composto tem a fórmula:

$M^2 L^a (L^b)_w (L^c)_x (L')_y (L'')_z$ (II), onde

$w = 0$ ou 1 , $x = 0$ ou 1 , $y = 0, 1$ ou 2 , e $z = 0$ ou 1 ,

M^2 é Pt, Pd, Rh, Re, ou Ir,

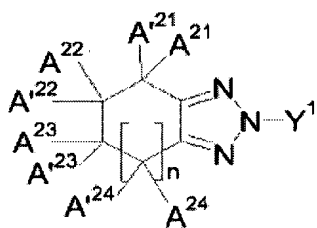
L' é um ligando bidentado ou um ligando monodentado; com a condição de

que: quando L' é um ligando monodentado, $y+z = 2$, e quando L' é um ligando bidentado, $z = 0$;

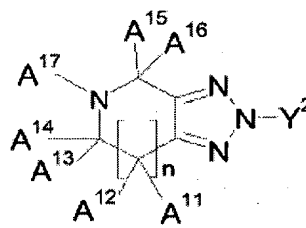
L'' é um ligando monodentado; e

L^a, L^b e L^c são iguais ou diferentes uns dos outros e cada um de L^a, L^b e L^c

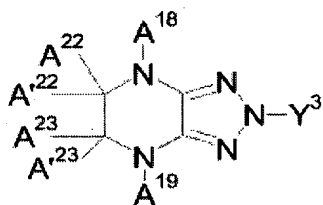
5 tem a estrutura (IIIa), (IIIb), ou (IV) abaixo:



(IIIa),



(IIIb), ou

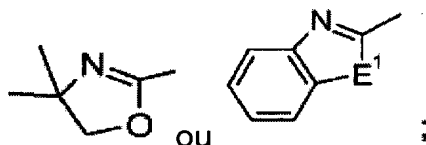


(IV),

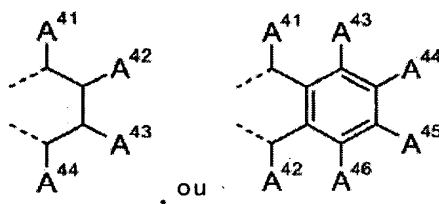
onde

n é 0, 1 ou 2, especialmente 1;

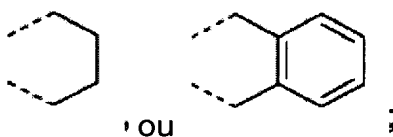
10 A¹², A¹⁴, A¹⁶, A²¹, A²², A²³ e A²⁴ são independentemente uns dos outros hidrogênio, CN, halogênio, C₁-C₂₄alquila, C₁-C₂₄alcóxi, C₁-C₂₄alquiltio, C₁-C₂₄perfluoralquila, C₆-C₁₈arila, que é opcionalmente substituído com G; -NR²⁵R²⁶, -CONR²⁵R²⁶, ou -COOR²⁷, ou C₂-C₁₀heteroarila, que é opcionalmente substituído com G; ou C₅-C₁₂cicloalquila, C₅-C₁₂cicloalcóxi, C₅-C₁₂cicloalquiltio, cada um deles sendo opcionalmente substituído com G; especialmente um grupo de fórmula



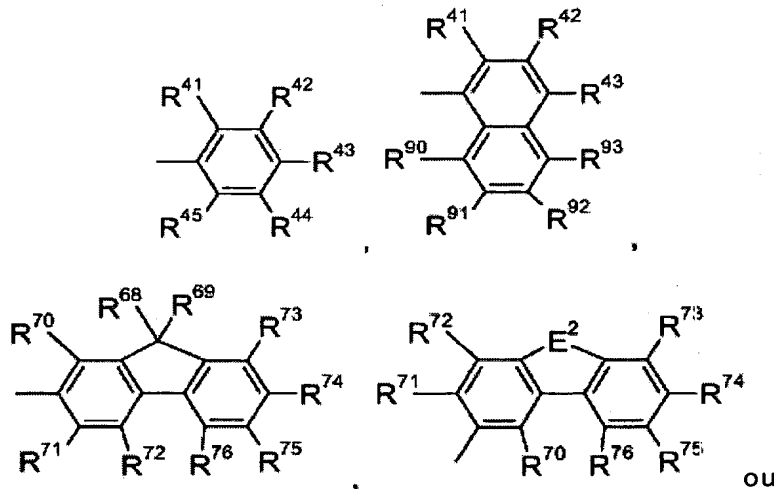
15 ou 2 radicais adjacentes A¹², A¹⁴; ou A¹⁴, A¹⁷; ou A¹⁷, A¹⁶; ou A²¹, A²²; ou A²², A²³; ou A²³, A²⁴; ou A¹⁸, A²²; ou A²³, A¹⁹, se ligando a átomos vizinhos, juntos são um grupo de fórmula

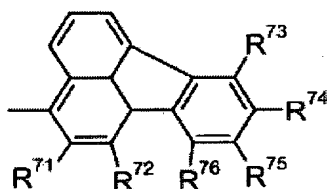


onde A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} e A^{47} são independentemente uns dos outros H, halogênio, CN, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} perfluoralquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, C_6 - C_{18} arila, que pode ser opcionalmente substituído com G, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$, ou C_2 - C_{10} heteroarila; especialmente



- 5 ao passo que cada um de A^{11} , A^{13} , A^{15} , A^{21} , A^{22} , A^{23} e A^{24} é independentemente hidrogênio ou C_1 - C_{24} alquila;
 ou 2 radicais adjacentes A^{11} , A^{12} ; A^{13} , A^{14} ; A^{15} , A^{16} ; A^{21} , A^{21} ; A^{22} , A^{22} ; A^{23} , A^{23} ; A^{24} , A^{24} , se ligando ao mesmo átomo de carbono, juntos são $=O$ ou $=NR^{25}$ ou $=N-OR^{25}$ ou $=N-OH$;
- 10 E^1 é O, S, ou NR^{25} ,
 R^{25} e R^{26} são independentemente uns dos outros C_6 - C_{18} arila, C_7 - C_{18} aralquila, ou C_1 - C_{24} alquila ou C_5 - C_{12} cicloalquila, R^{27} é C_1 - C_{24} alquila, C_6 - C_{18} arila, ou C_7 - C_{18} aralquila; e
 Y^1 , Y^2 e Y^3 são independentemente uns dos outros um grupo de fórmula





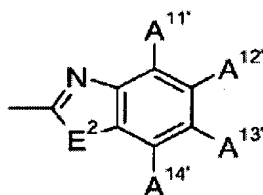
onde

R⁴¹ é a ligação a M²,

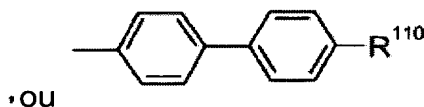
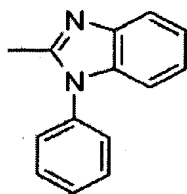
R⁷¹ é a ligação a M²,

- 5 R⁴² é hidrogênio, ou C₁-C₂₄alquila, CN, C₁-C₂₄alquila, que é substituído com F, halogênio, especialmente F, C₆-C₁₈-arila, C₆-C₁₈-arila que é substituído com C₁-C₁₂alquila, ou C₁-C₈alcóxi,

R⁴³ é hidrogênio, CN, halogênio, especialmente F, C₁-C₂₄alquila, que é substituído com F, C₆-C₁₈arila, C₆-C₁₈arila que é substituído com C₁-C₁₂alquila, ou C₁-C₈alcóxi, -CONR²⁵R²⁶, -COOR²⁷,



- 10 especialmente



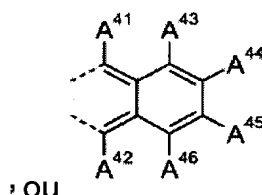
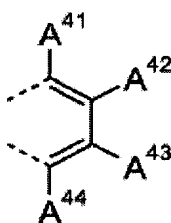
ou

onde

E² é -S-, -O-, ou -NR^{25'}-, onde R^{25'} é C₁-C₂₄alquila, ou C₆-C₁₀arila,

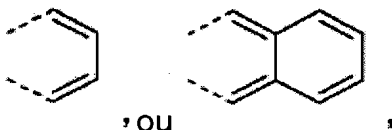
R¹¹⁰ é H, CN, C₁-C₂₄alquila, C₁-C₂₄alcóxi, C₁-C₂₄alquiltio, -NR²⁵R²⁶, -CONR²⁵R²⁶, ou -COOR²⁷, ou

- 15 R⁴² e R⁴³ são um grupo de fórmula



ou

onde A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} e A^{47} são independentemente uns dos outros H, halogênio, CN, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} perfluoralquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, C_6 - C_{18} arila, que pode ser opcionalmente substituído com G, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$, ou C_2 - C_{10} heteroarila; especialmente



5 R^{44} é hidrogênio, CN ou C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} alquila, que é substituída com F, halogênio, especialmente F, C_6 - C_{18} -arila, C_6 - C_{18} -arila que é substituída com C_1 - C_{12} alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi,

R^{45} é hidrogênio, CN ou C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} alquila, que é substituído com F, halogênio, especialmente F, C_6 - C_{18} -arila, C_6 - C_{18} -arila que é substituída com C_1 - C_{12} alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi,

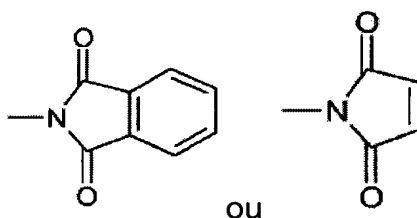
10 $A^{11'}$, $A^{12'}$, $A^{13'}$, e $A^{14'}$ são independentemente uns dos outros H, halogênio, CN, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$,

R^{68} e R^{69} são independentemente uns dos outros C_1 - C_{24} alquila, especialmente C_4 - C_{12} alquila, especialmente hexila, heptila, 2-etilhexila, e octila, que pode ser interrompido por um ou dois átomos de oxigênio,

15 R^{70} , R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} , R^{90} , R^{91} , R^{92} , e R^{93} são independentemente uns dos outros H, halogênio, especialmente F, CN, C_1 - C_{24} alquila, C_6 - C_{10} arila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$, onde R^{25} , R^{26} e R^{27} são como definidos acima e

20 G é C_1 - C_{18} alquila, $-OR^{305}$, $-SR^{305}$, $-NR^{305}R^{306}$, $-CONR^{305}R^{306}$, ou $-CN$, onde R^{305} e R^{306} são independentemente uns dos outros C_6 - C_{18} arila; C_6 - C_{18} arila que é substituída com C_1 - C_{18} alquila, ou C_1 - C_{18} alcóxi; C_1 - C_{18} alquila, ou C_1 - C_{18} alquila que é interrompido por $-O-$; ou

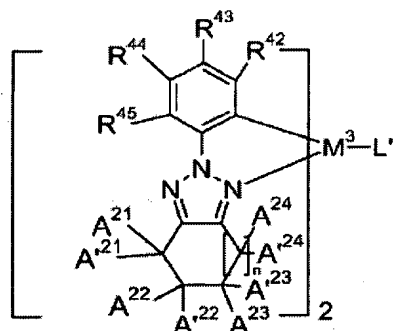
25 R^{305} e R^{306} juntos formam um anel de cinco ou seis membros, em particular



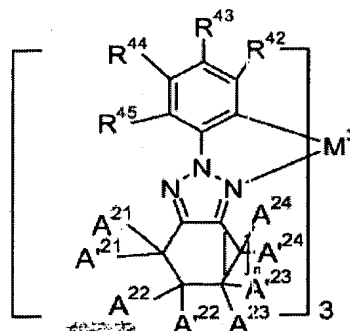
Preferidos são os compostos onde o átomo de metal central (por exemplo M^1 , ou M^2 ou M^3 ; especialmente Ir) é seis vezes coordenado pelos ligandos presentes no complexo, isto é, o complexo contém 1 ligando bidentado e 4 ligandos monodentados, ou o complexo contém 2 ligandos bidentados e 2 ligandos monodentados, ou, de preferência, o complexo contém 3 ligandos bidentados e nenhum ligando monodentado.

Também preferidos são compostos onde o átomo de metal central (por exemplo M^1 , ou M^2 ou M^3 ; especialmente Pd, Pt) é 4 vezes coordenado pelos ligandos presentes no complexo, isto é, o complexo contém 1 ligando bidentado e 2 ligandos monodentados, ou o complexo contém 2 ligandos bidentados e nenhum ligando monodentado.

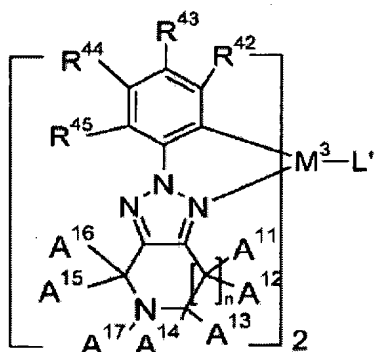
Na referida modalidade são mais preferidos compostos onde $w = 1$, $x = 1$, $y = 0$, e $z = 0$, e onde $w = 1$, $x = 0$, $y = 1$ e $z = 0$, ou aqueles com a estrutura (Va), (Vb), (Vc), (Vd), (Ve), (Vf) ou (Vg):



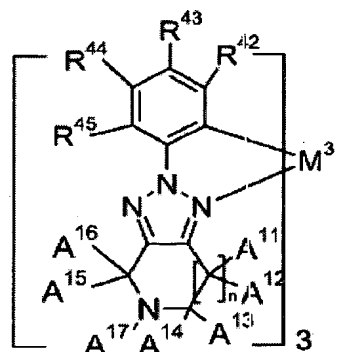
(Va),



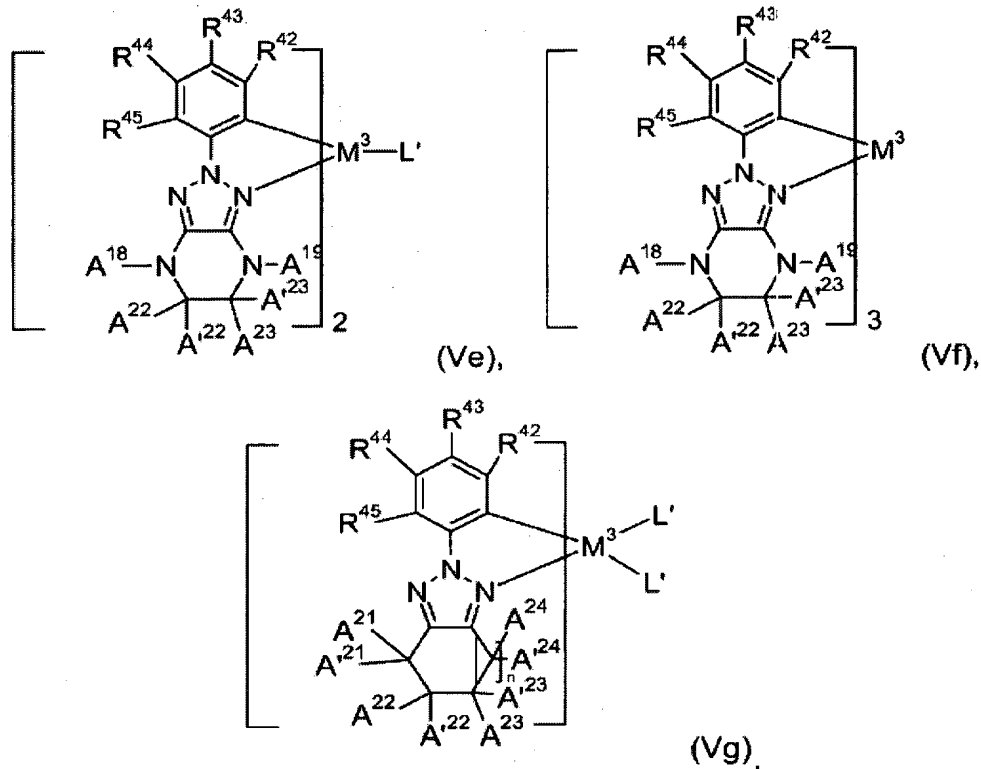
(Vb),



(Vc),



(Vd),



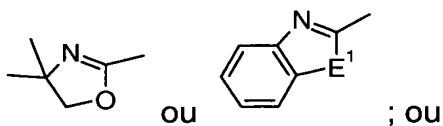
onde

M^3 é Rh, ou Re, especialmente Ir,

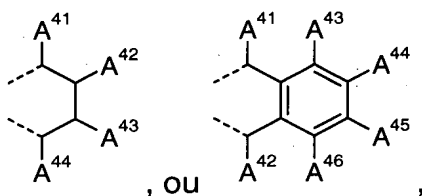
n é 0, 1 ou 2, especialmente 1;

A^{12} , A^{14} , A^{16} , A^{21} , A^{22} , A^{23} e A^{24} são independentemente uns dos outros hidrogênio, CN, halogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, C_1 - C_{24} perfluoralquila, C_6 - C_{18} arila, que é opcionalmente substituído com G; - $NR^{25}R^{26}$, - $CONR^{25}R^{26}$, ou - $COOR^{27}$, ou C_2 - C_{10} heteroarila, que é opcionalmente substituída com G; ou C_5 - C_{12} cicloalquila, C_5 - C_{12} cicloalcóxi, C_5 - C_{12} cicloalquiltio, cada um deles sendo opcionalmente substituído com G;

especialmente um grupo de fórmula

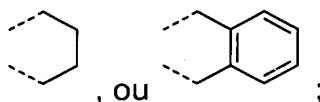


2 radicais adjacentes A^{12} , A^{14} , ou A^{14} , A^{17} ; ou A^{17} , A^{16} ; ou A^{21} , A^{22} ; ou A^{22} , A^{23} ; ou A^{23} , A^{24} ; ou A^{18} , A^{22} ; ou A^{23} , A^{19} , se ligando a átomos vizinhos, juntos são um grupo de fórmula



onde

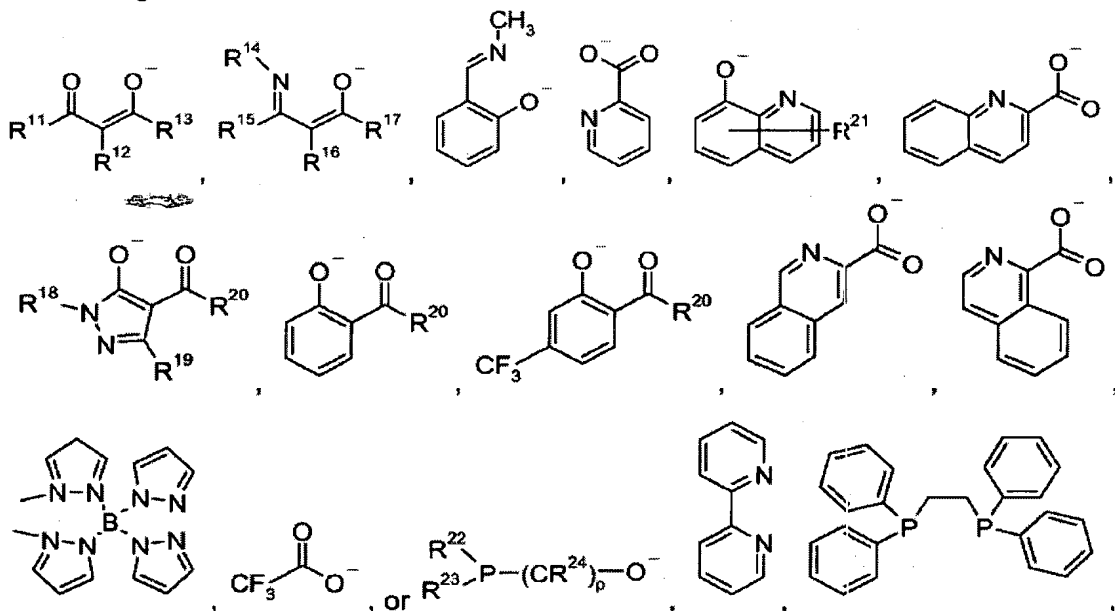
A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} e A^{47} são independentemente uns dos outros H, halogênio, CN, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} perfluoralquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, C_6 - C_{18} arila, que pode ser opcionalmente substituído com G, 5 - $NR^{25}R^{26}$, - $CONR^{25}R^{26}$, ou - $COOR^{27}$, ou C_2 - C_{10} heteroarila; especialmente

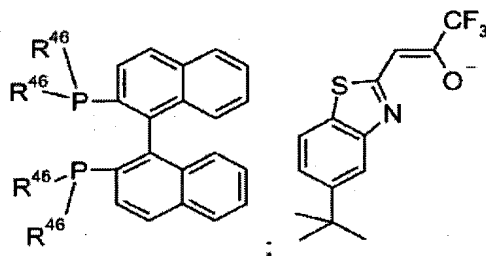


ao passo que cada um de A^{11} , A^{13} , A^{15} , A^{21} , A^{22} , A^{23} e A^{24} é independentemente hidrogênio ou C_1 - C_{24} alquila;

ou 2 radicais adjacentes A¹¹, A¹², A¹³, A¹⁴, A¹⁵, A¹⁶, A²¹, A²¹, A²², A²², A²³, A²³, A²⁴, A²⁴, se ligando ao mesmo átomo de carbono, juntos são =O ou =NR²⁵;

L' é um ligando bidentado selecionado de





onde

R^{11} e R^{15} são independentemente uns dos outros hidrogênio, C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{18} arila, C_2 - C_{10} heteroarila, ou C_1 - C_8 perfluoralquila,

R^{12} e R^{16} são independentemente uns dos outros hidrogênio, ou C_1 - C_8 alquila, e

R^{13} e R^{17} são independentemente uns dos outros hidrogênio, C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{18} arila, C_2 - C_{10} heteroarila, C_1 - C_8 perfluoralquila, ou C_1 - C_8 alcóxi, e

R^{14} é C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{10} arila, ou C_7 - C_{11} aralquila,

R^{18} é C_6 - C_{10} arila,

10 R^{19} é C_1 - C_8 alquila,

R^{20} é C_1 - C_8 alquila, ou C_6 - C_{10} arila,

R^{21} é hidrogênio, C_1 - C_8 alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi, que pode ser parcialmente ou totalmente fluorado,

R^{22} e R^{23} são independentemente uns dos outros $C_n(H+F)_{2n+1}$, ou $C_6(H+F)_5$,

15 R^{24} pode ser igual ou diferente em cada ocorrência e é selecionado de H, ou $C_n(H+F)_{2n+1}$,

p é 2, ou 3

R^{42} é H, F, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_1 - C_4 perfluoralquila,

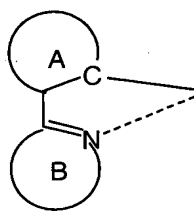
R^{43} é H, F, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 perfluoralquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_6 - C_{10} arila,

20 R^{44} é H, F, C_1 - C_{12} alquila, C_7 - C_{15} fenilalquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_1 - C_4 perfluoralquila,

R^{45} é H, F, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_1 - C_4 perfluoralquila, e

R^{46} é C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{18} arila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_6 - C_{18} arila, que é substituído com C_1 - C_8 alquila,

25 ou o ligando bidentado L' é um ligando de fórmula



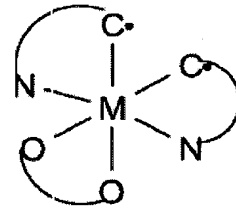
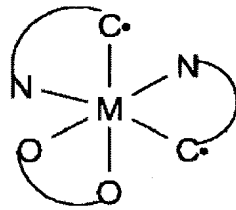
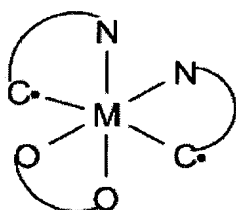
(L''),

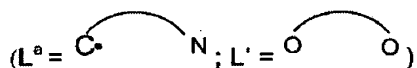
muito especialmente um composto (X-1) a (X-47) como descrito acima.

Em alguns compostos de interesse específico,

- A^{11} e A^{12} são independentemente hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila, especialmente hidrogênio,
- 5 A^{13} é hidrogênio,
 A^{14} é hidrogênio,
 A^{15} é hidrogênio e A^{16} é hidrogênio, ou A^{15} e A^{16} juntos são oxo,
 A^{17} é hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila,
 A^{18} e A^{19} são independentemente hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila,
- 10 A^{21} é hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, fenila, fenilamino e A^{21} é hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila, ou A^{21} e A^{21} juntos são oxo, hidroxiiimino ou C_1 - C_4 alcoxiimino,
 A^{22} é hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, fenilamino ou C_6 - C_{10} arila,
 A^{22} é hidrogênio,
 A^{23} é hidrogênio, C_1 - C_4 alquila, fenilamino ou C_6 - C_{10} arila,
- 15 A^{23} é hidrogênio ou C_1 - C_4 alquila,
 A^{24} e A^{24} é cada um hidrogênio,
 R^{42} é H, F, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_1 - C_4 perfluoralquila,
 R^{43} é H, F, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 perfluoralquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_6 - C_{10} arila,
 R^{44} é H, F, C_1 - C_{12} alquila, C_7 - C_{15} fenilalquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_1 - C_4 perfluoralquila,
- 20 R^{45} é H, F, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_1 - C_4 perfluoralquila.

No caso do complexo metálico $(L^a)_2ML'$ podem existir três isômeros (M sendo o átomo central, por exemplo Ir):

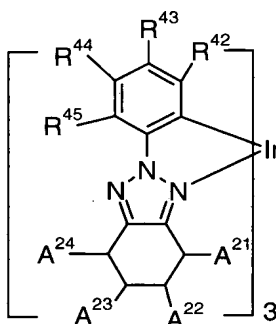




Em alguns casos misturas de isômeros são obtidas. Geralmente a mistura pode ser usada sem isolamento dos isômeros individuais.

Alguns dos compostos mais preferidos estão mostrados abaixo, com os símbolos tendo as definições já dadas ou especialmente como listadas:

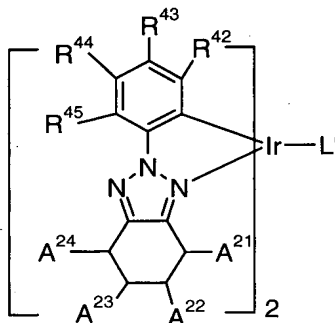
5



Composto	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
A-1	H	H	H	H	H	H	H	H
A-2	F	H	H	H	H	H	H	H
A-3	H	H	F	H	H	H	H	H
A-4	F	H	F	H	H	H	H	H
A-5	F	H	H	F	H	H	H	H
A-6	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
A-7	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
A-8	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
A-9	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
A-10	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
A-11	H	H	Ph	H	H	H	H	H
A-12	H	H	OMe	H	H	H	H	H
A-13	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
A-14	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
A-15	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹)	Ph/H ¹)	H
A-16	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
A-17	H	²⁾	H	H	H	H	H	H

1) mistura de isômeros.

2) 2,4,4-trimetilpent-2-ila.

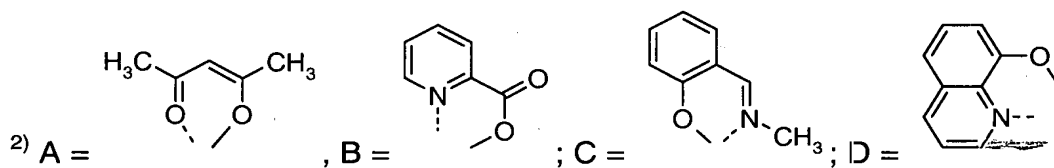


Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
B-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
B-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
B-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
B-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
B-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
B-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
B-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
B-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
B-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
B-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
B-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
B-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
B-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
B-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
B-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H
B-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H
B-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H

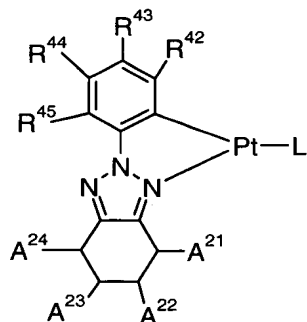
Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
B-23	B ⁽²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
B-24	B ⁽²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
B-25	<u>B⁽²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
B-26	B ⁽²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
B-27	B ⁽²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
B-28	<u>B⁽²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
B-29	B ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
B-30	B ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-31	B ⁽²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ⁽¹⁾	Ph/H ⁽¹⁾
B-32	B ⁽²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
B-33	<u>C⁽²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-34	C ⁽²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
B-35	C ⁽²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
B-36	C ⁽²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
B-37	<u>C⁽²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
B-38	C ⁽²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
B-39	C ⁽²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
B-40	C ⁽²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
B-41	<u>C⁽²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-42	C ⁽²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-43	C ⁽²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
B-44	<u>C⁽²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
B-45	C ⁽²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
B-46	C ⁽²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-47	C ⁽²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ⁽¹⁾	Ph/H ⁽¹⁾	H
B-48	C ⁽²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
B-49	<u>D⁽²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
B-50	D ⁽²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
B-51	D ⁽²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
B-52	D ⁽²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H

Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
B-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
B-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
B-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
B-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
B-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
B-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
B-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
B-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
B-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
B-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
B-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
B-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
B-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
B-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
B-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

¹⁾ mistura de isômeros.



³⁾ 2,4,4-trimetilpent-2-ila.



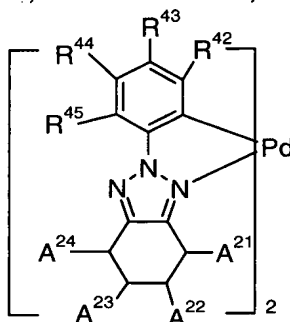
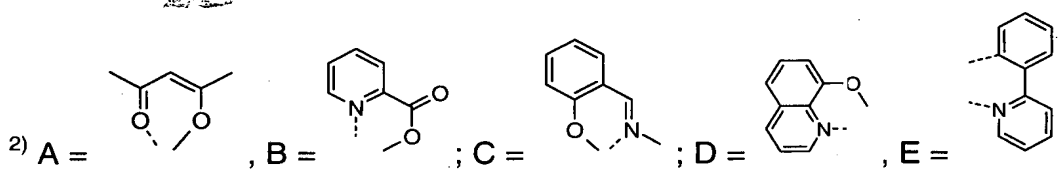
Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
H-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
H-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H

Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
H-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
H-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
H-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
H-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
H-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
H-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
H-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H
H-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H
H-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
H-23	B ²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
H-24	B ²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
H-25	<u>B²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
H-26	B ²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
H-27	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
H-28	<u>B²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
H-29	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
H-30	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-31	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾
H-32	B ²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
H-33	<u>C²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-34	C ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H

Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
H-35	C ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
H-36	C ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
H-37	<u>C²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
H-38	C ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-39	C ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-40	C ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
H-41	<u>C²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-42	C ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-43	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-44	<u>C²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-45	C ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-46	C ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-47	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-48	C ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
H-49	<u>D²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
H-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
H-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
H-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
H-53	<u>D²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
H-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
H-57	<u>D²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-60	<u>D²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
H-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
H-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
H-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
H-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
H-69	<u>E</u> ²⁾	H	H	H	H	H	H	H	H
H-70	E ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
H-71	E ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
H-72	E ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
H-73	<u>E</u> ²⁾	F	H	H	F	H	H	H	H
H-74	E ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
H-75	E ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
H-76	E ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
H-77	<u>E</u> ²⁾	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
H-78	E ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-79	E ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
H-80	<u>E</u> ²⁾	H	H	OMe	H	H	H	H	H
H-81	E ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
H-82	E ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
H-83	E ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
H-84	E ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
H-85	E ²⁾	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

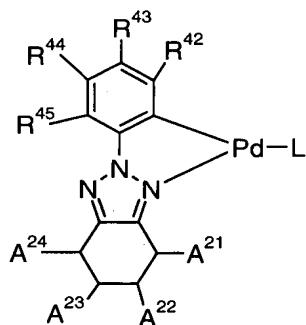
¹⁾ mistura de isômeros.



Composto	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
M-1	H	H	H	H	H	H	H	H

Composto	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
M-2	F	H	H	H	H	H	H	H
M-3	H	H	F	H	H	H	H	H
M-4	F	H	F	H	H	H	H	H
M-5	F	H	H	F	H	H	H	H
M-6	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
M-7	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
M-8	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
M-9	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
M-10	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
M-11	H	H	Ph	H	H	H	H	H
M-12	H	H	OMe	H	H	H	H	H
M-13	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
M-14	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
M-15	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
M-16	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H

¹⁾ mistura de isômeros.



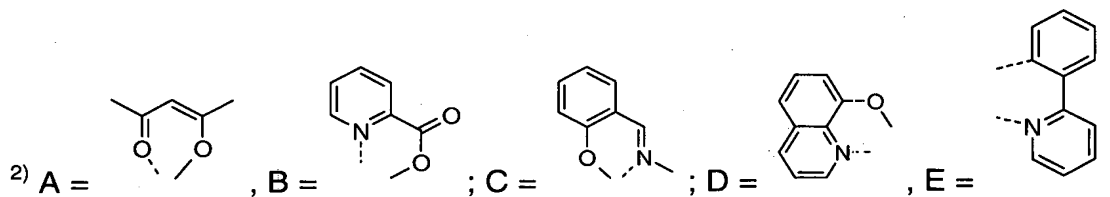
Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
N-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
N-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
N-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
N-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H

Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
N-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
N-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
N-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
N-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H
N-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H
N-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
N-23	B ²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
N-24	B ²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
N-25	<u>B²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
N-26	B ²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
N-27	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
N-28	<u>B²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
N-29	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
N-30	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-31	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾
N-32	B ²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
N-33	<u>C²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
N-34	C ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-35	C ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
N-36	C ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-37	<u>C²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
N-38	C ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-39	C ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H

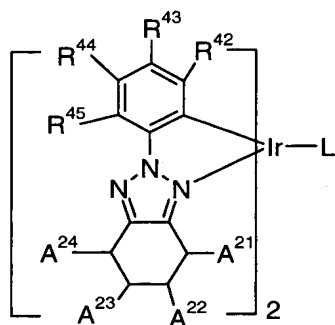
Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
N-40	C ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
N-41	<u>C</u> ²⁾	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-42	C ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-43	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-44	<u>C</u> ²⁾	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-45	C ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
N-46	C ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-47	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-48	C ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-49	<u>D</u> ²⁾	H	H	H	H	H	H	H	H
N-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
N-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-53	<u>D</u> ²⁾	F	H	H	F	H	H	H	H
N-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
N-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
N-57	<u>D</u> ²⁾	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-60	<u>D</u> ²⁾	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
N-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
N-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
N-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
N-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
N-69	<u>E</u> ²⁾	H	H	H	H	H	H	H	H
N-70	E ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
N-71	E ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H

Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
N-72	E ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
N-73	<u>E</u> ²⁾	F	H	H	F	H	H	H	H
N-74	E ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
N-75	E ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
N-76	E ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
N-77	<u>E</u> ²⁾	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
N-78	E ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-79	E ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
N-80	<u>E</u> ²⁾	H	H	OMe	H	H	H	H	H
N-81	E ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
N-82	E ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
N-83	E ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
N-84	E ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
N-85	E ²⁾	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

¹⁾ mistura de isômeros.



³⁾ 2,4,4-trimetilpent-2-ila.



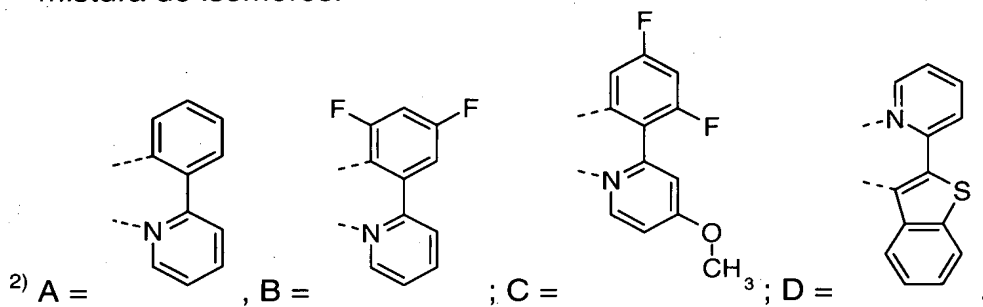
Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
S-1	<u>A</u> ²⁾	H	H	H	H	H	H	H	H
S-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
S-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
S-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H

Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
S-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
S-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
S-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
S-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
S-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
S-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
S-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
S-14	A ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
S-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
S-17	<u>B²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
S-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
S-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
S-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H
S-21	<u>B²⁾</u>	F	F	H	H	F	H	H	H
S-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
S-23	B ²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
S-24	B ²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
S-25	<u>B²⁾</u>	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
S-26	B ²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
S-27	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
S-28	<u>B²⁾</u>	H	H	H	OMe	H	H	H	H
S-29	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
S-30	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-31	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾
S-32	B ²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
S-33	<u>C²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
S-34	C ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
S-35	C ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H

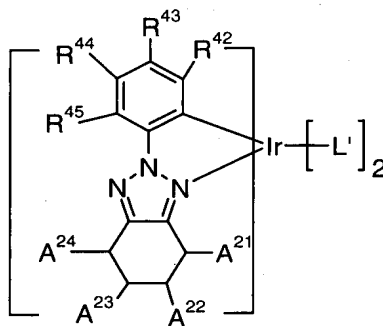
Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
S-36	C ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
S-37	<u>C</u> ²⁾	F	H	H	F	H	H	H	H
S-38	C ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
S-39	C ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
S-40	C ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
S-41	<u>C</u> ²⁾	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-42	C ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-43	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
S-44	<u>C</u> ²⁾	H	H	OMe	H	H	H	H	H
S-45	C ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
S-46	C ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-47	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
S-48	C ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
S-49	<u>D</u> ²⁾	H	H	H	H	H	H	H	H
S-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
S-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
S-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
S-53	<u>D</u> ²⁾	F	H	H	F	H	H	H	H
S-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
S-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
S-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
S-57	<u>D</u> ²⁾	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
S-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
S-60	<u>D</u> ²⁾	H	H	OMe	H	H	H	H	H
S-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
S-62	D ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
S-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
S-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
S-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
S-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
S-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
S-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

¹⁾ mistura de isômeros.



³⁾ 2,4,4-trimetilpent-2-ila.

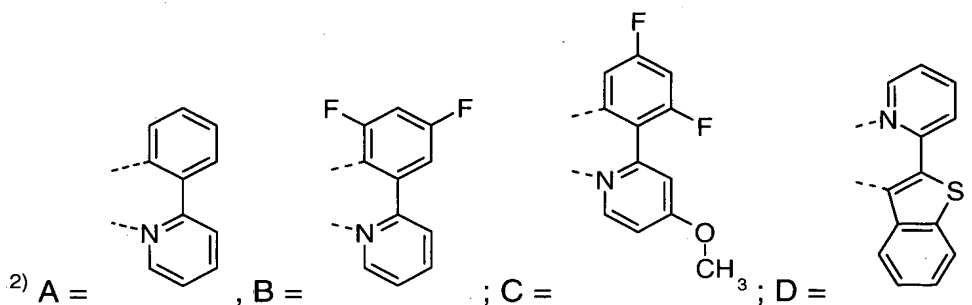


Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
T-1	<u>A²⁾</u>	H	H	H	H	H	H	H	H
T-2	A ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
T-3	A ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
T-4	A ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
T-5	<u>A²⁾</u>	F	H	H	F	H	H	H	H
T-6	A ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
T-7	A ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
T-8	A ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
T-9	<u>A²⁾</u>	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-10	A ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-11	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
T-12	<u>A²⁾</u>	H	H	OMe	H	H	H	H	H
T-13	A ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
T-14	A ²⁾	CH	H	CH ₃	H	H	H	H	H

Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
		3							
T-15	A ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
T-16	A ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
T-17	<u>B</u> ²⁾	H	H	H	H	H	H	H	H
T-18	B ²⁾	F	F	H	H	H	H	H	H
T-19	B ²⁾	H	H	H	F	H	H	H	H
T-20	B ²⁾	F	F	H	F	H	H	H	H
T-21	<u>B</u> ²⁾	F	F	H	H	F	H	H	H
T-22	B ²⁾	H	H	H	CF ₃	H	H	H	H
T-23	B ²⁾	H	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H
T-24	B ²⁾	CF ₃	CF ₃	H	H	H	H	H	H
T-25	<u>B</u> ²⁾	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H
T-26	B ²⁾	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H
T-27	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H	H
T-28	<u>B</u> ²⁾	H	H	H	OMe	H	H	H	H
T-29	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H
T-30	B ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-31	B ²⁾	H	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾
T-32	B ²⁾	H	H	t-Bu	H	H	H	H	H
T-33	<u>C</u> ²⁾	H	H	H	H	H	H	H	H
T-34	C ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
T-35	C ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
T-36	C ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
T-37	<u>C</u> ²⁾	F	H	H	F	H	H	H	H
T-38	C ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
T-39	C ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
T-40	C ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
T-41	<u>C</u> ²⁾	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-42	C ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H

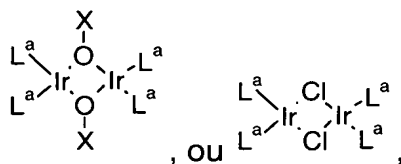
Composto	L'	R ⁴⁵	R ⁴⁴	R ⁴³	R ⁴²	A ²⁴	A ²³	A ²²	A ²¹
T-43	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
T-44	<u>C</u> ²⁾	H	H	OMe	H	H	H	H	H
T-45	C ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
T-46	C ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-47	C ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
T-48	C ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
T-49	<u>D</u> ²⁾	H	H	H	H	H	H	H	H
T-50	D ²⁾	F	H	H	H	H	H	H	H
T-51	D ²⁾	H	H	F	H	H	H	H	H
T-52	D ²⁾	F	H	F	H	H	H	H	H
T-53	<u>D</u> ²⁾	F	H	H	F	H	H	H	H
T-54	D ²⁾	H	H	CF ₃	H	H	H	H	H
T-55	D ²⁾	H	CF ₃	H	CF ₃	H	H	H	H
T-56	D ²⁾	CF ₃	H	H	H	H	H	H	H
T-57	<u>D</u> ²⁾	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H
T-58	D ²⁾	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-59	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H	H	H
T-60	<u>D</u> ²⁾	H	H	OMe	H	H	H	H	H
T-61	D ²⁾	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
T-62	<u>D</u> ²⁾	CH ₃	H	CH ₃	H	H	H	H	H
T-63	D ²⁾	H	H	Ph	H	H	H/Ph ¹⁾	Ph/H ¹⁾	H
T-64	D ²⁾	H	t-Bu	H	H	H	H	H	H
T-65	A	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
T-66	B	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
T-67	C	H	³⁾	H	H	H	H	H	H
T-68	D	H	³⁾	H	H	H	H	H	H

¹⁾ mistura de isômeros.



Os complexos metálicos da presente invenção podem ser preparados de acordo com métodos usuais conhecidos na técnica. Um método de uma etapa conveniente para preparar complexos metálicos de irídio de fórmula $\text{Ir}(\text{L}^a)_3$ compreende reagir o hidrato de tricloro de irídio comercialmente disponível com um excesso de L^aH na presença de 3 equivalentes de trifluoracetato de prata e opcionalmente na presença de um solvente (tal como solventes à base de halogênio, solventes à base de álcool, solventes à base de éter, solventes à base de éster, solventes à base de cetona, solventes à base de nitrila, e água). Os complexos de irídio tris-ciclometalados são isolados e purificados por métodos convencionais. Em alguns casos misturas de isômeros são obtidas. Geralmente a mistura pode ser usada sem isolamento dos isômeros individuais.

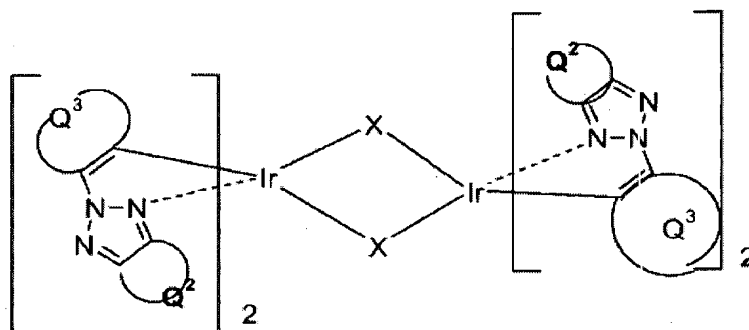
Os complexos metálicos de irídio de fórmula $\text{Ir}(\text{L}^a)_2\text{L}'$ podem, por exemplo, ser preparados primeiro preparando um dímero de irídio intermediário de fórmula



onde X é H ou alquila inferior tal como metila ou etila, e L^a é como definido acima, e em seguida adição de HL' . Os dímeros de irídio geralmente podem ser preparados primeiro reagindo hidrato de tricloreto de irídio com HL^a e adicionado NaX e reagindo hidrato de tricloreto de irídio com HL^a em um solvente adequado, tal como 2-etoxietanol.

De importância técnica específica é portanto um complexo contendo 2 ligandos triazol da invenção se ligando ao mesmo átomo central de Ir (por exemplo um complexo da fórmula I acima onde n1 é 2; os ligandos

triazol tendo, por exemplo, uma das fórmulas IIIa - IIIc acima), e, como um outro ligando bidentado, 2 átomos de halogênio ou resíduos alcoolato coordenados a um outro átomo central, formando assim um complexo dimérico por exemplo da fórmula



- 5 onde X representa halogênio tal como Cl ou OR# tal como OH, OCH₃, OC₂H₅ etc., e todos os outros símbolos são como definidos acima.

Halogênio (ou halo) é flúor, cloro, bromo e iodo.

- C₁-C₂₄alquila é um radical ramificado ou não ramificado tal como por exemplo metila, etila, propil, isopropil, n-butil, sec-butil, isobutil, terc-butil,
10 2-etilbutil, n-pentil, isopentil, 1-metilpentil, 1,3-dimetilbutil, n-hexila, 1-metilhexil, n-heptila, isoheptil, 1,1,3,3-tetrametilbutil, 1-metilheptil, 3-metilheptil, n-octila, 2-etilhexila, 1,1,3-trimetilhexil, 1,1,3,3-tetrametilpentil, nonil, decil, undecil, 1-metilundecil, dodecil, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexil, tridecil, tetradecil, pentadecil, hexadecil, heptadecil, octadecil, icosil ou docosil.

- 15 C₁-C₂₄perfluoralquila é um radical ramificado ou não ramificado tal como por exemplo -CF₃, -CF₂CF₃, -CF₂CF₂CF₃, -CF(CF₃)₂, -(CF₂)₃CF₃, e -C(CF₃)₃.

- Radicais C₁-C₂₄alcóxi são radicais alcóxi de cadeia reta ou ramificada, por exemplo metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi, n-butóxi, sec-butóxi, terc-butóxi, amilóxi, isoamilóxi ou terc-amilóxi, heptilóxi, octilóxi, isoctilóxi,
20 nonilóxi, decilóxi, undecilóxi, dodecilóxi, tetradecilóxi, pentadecilóxi, hexadecilóxi, heptadecilóxi e octadecilóxi.

- Radicais C₂-C₂₄alquenil são radicais alquenila de cadeia reta ou ramificada, tais como por exemplo vinil, alil, metilalil, isopropenil, 2-butenil, 3-butenil, isobutenil, n-penta-2,4-dienil, 3-metila-but-2-enil, n-oct-2-enil, n-dodec-2-enil, isododecenil, n-dodec-2-enil ou n-octadec-4-enil.
25

Radicais C_{2-24} alquinil são de cadeia reta ou ramificada e de preferência C_{2-8} alquinil, que pode ser não-substituído ou substituído, tal como, por exemplo, etinil, 1-propin-3-ila, 1-butin-4-ila, 1-pentin-5-ila, 2-metila-3-butin-2-ila, 1,4-pentadiin-3-ila, 1,3-pentadiin-5-ila, 1-hexin-6-ila, cis-3-metila-2-penten-4-in-1-ila, trans-3-metila-2-penten-4-in-1-ila, 1,3-hexadiin-5-ila, 1-octin-8-ila, 1-nonin-9-ila, 1-decin-10-ila, ou 1-tetracosin-24-ila.

C_4-C_{18} cicloalquila, especialmente C_5-C_{12} cicloalquila, é de preferência C_5-C_{12} cicloalquila ou o referido cicloalquila substituído com uma a três grupos C_1-C_4 alquila, tais como, por exemplo, ciclopentil, metilciclopentil, dimetilciclopentil, ciclohexila, metilciclohexil, dimetilciclohexil, trimetilciclohexil, terc-butilciclohexil, cicloheptil, ciclooctil, ciclonoil, ciclodecil, ciclododecil, 1-adamantil, ou 2-adamantil. Ciclohexil, 1-adamantil e ciclopentil são mais preferidos.

Exemplos de C_4-C_{18} cicloalquila, que é interrompido por S, O, ou NR^{25} , são piperidila, piperazinila e morfolinila.

C_2-C_{24} alquenil é por exemplo vinil, alil, butenil, pentenil, hexenil, heptenil, ou octenil.

Arila geralmente é C_6-C_{30} arila, de preferência C_6-C_{24} arila, que pode ser opcionalmente substituída, tal como, por exemplo, fenila, 4-metilfenil, 4-metoxifenil, naftil, bifenilil, 2-fluorenil, fenantril, antril, tetracil, pentacil, hexacil, terfenilil ou quadfenilil; ou fenila substituído com uma a três grupos C_1-C_4 alquila, por exemplo o-, m- ou p-metilfenil, 2,3-dimetilfenil, 2,4-dimetilfenil, 2,5-dimetilfenil, 2,6-dimetilfenil, 3,4-dimetilfenil, 3,5-dimetilfenil, 2-metila-6-etilfenil, 4-terc-butilfenil, 2-etilfenil ou 2,6-dietilfenil.

Radicaís C_7-C_{24} aralquila são de preferência radicaís C_7-C_{15} aralquila, que podem ser substituídos, tais como, por exemplo, benzil, 2-benzil-2-propil, β -fenetil, α -metilbenzil, α,α -dimetilbenzil, ω -fenila-butil, ω -fenila-octila, ω -fenila-dodecil; ou fenila- C_1-C_4 alquila substituído no anel fenila com uma a três grupos C_1-C_4 alquila, tais como, por exemplo, 2-metilbenzil, 3-metilbenzil, 4-metilbenzil, 2,4-dimetilbenzil, 2,6-dimetilbenzil ou 4-terc-butilbenzil ou 3-metila-5-(1',1',3',3'-tetrametil-butil)-benzil.

Heteroarila é tipicamente C_2-C_{26} heteroarila, isto é, um anel com

cinco a sete átomos no anel ou um sistema de anel condensado, onde nitrogênio, oxigênio ou enxofre são os heteroátomos possíveis, e é tipicamente um radical heterocíclico insaturado com cinco a 30 átomos tendo pelo menos seis elétrons π conjugados tais como tienil, benzo[b]tienil, dibenzo[b,d]tienil, tiantrenil, furil, furfuril, 2H-piranil, benzofuranil, isobenzofuranil, dibenzofuranil, fenoxitienil, pirrolil, imidazolil, pirazolil, piridil, bupiridil, triazinil, pirimidinil, pirazinil, piridazinil, indolizinil, isoindolil, indolil, indazolil, purinil, quinolizinil, quinolil, isoquinolil, ftalazinil, naftiridinil, quinoxalinil, quinazolinil, cinnolinil, pteridinil, carbazolil, carbolinil, benzotriazolil, benzoxazolil, fenantridinil, acridinil, perimidinil, fenantrolinil, fenazinil, isotiazolil, fenotiazinil, isoxazolil, furazanil ou fenoxazinil, que podem ser não-substituídos ou substituídos.

C_6 - C_{18} cicloalcóxi é, por exemplo, ciclopentilóxi, ciclohexilóxi, cicloheptilóxi ou ciclooctilóxi, ou o referido cicloalcóxi substituído com uma a três C_1 - C_4 alquila, por exemplo, metilciclopentilóxi, dimetilciclopentilóxi, metilciclohexilóxi, dimetilciclohexilóxi, trimetilciclohexilóxi, ou terc-butilciclohexilóxi.

C_6 - C_{24} arilóxi é tipicamente fenóxi ou fenóxi substituído com uma a três grupos C_1 - C_4 alquila, tais como, por exemplo o-, m- ou p-metilfenóxi, 2,3-dimetilfenóxi, 2,4-dimetilfenóxi, 2,5-dimetilfenóxi, 2,6-dimetilfenóxi, 3,4-dimetilfenóxi, 3,5-dimetilfenóxi, 2-metila-6-etilfenóxi, 4-terc-butilfenóxi, 2-etilfenóxi ou 2,6-dietilfenóxi.

C_6 - C_{24} aralcóxi é tipicamente fenila- C_1 - C_9 alcóxi, tal como, por exemplo, benzilóxi, α -metilbenzilóxi, α,α -dimetilbenzilóxi ou 2-feniletóxi.

Radicais C_1 - C_{24} alquiltio são radicais alquiltio de cadeia reta ou ramificada, tais como por exemplo metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, pentiltio, isopentiltio, hexiltio, heptiltio, octiltio, deciltio, tetradeciltio, hexadeciltio ou octadeciltio.

C_1 - C_{24} alquilselênio e C_1 - C_{24} alquiltelúrio são C_1 - C_{24} alquilSe- e C_1 - C_{24} alquilTe-, respectivamente.

Possíveis substituintes dos grupos acima mencionados incluem C_1 - C_8 alquila, um grupo hidroxila, um grupo mercapto, C_1 - C_8 alcóxi, C_1 - C_8 alquiltio, C_5 - C_{12} cicloalquila, C_5 - C_{12} cicloalcóxi, C_5 - C_{12} cicloalquiltio, halogênio, halo- C_1 - C_8 alquila, um grupo ciano, um grupo aldeído, um grupo cetona,

um grupo carboxil, um grupo éster, um grupo carbamoila, um grupo amino, um grupo nitro ou um grupo silila.

O termo "haloalquila" significa grupos dados por substituição parcial ou total do grupo alquila acima mencionado com halogênio, tal como trifluormetil etc. O "grupo aldeído, grupo cetona, grupo éster, grupo carbamoila e grupo amino" incluem aqueles substituídos com um grupo C₁-C₂₄alquila, um grupo C₄-C₁₈cicloalquila, um grupo C₆-C₃₀arila, um grupo C₇-C₂₄aralquila ou um grupo heterocíclico, onde o grupo alquila, o grupo cicloalquila, o grupo arila, o grupo aralquila e o grupo heterocíclico pode ser não-substituído ou substituído. O termo "grupo silila" significa um grupo de fórmula – SiR¹⁰⁵R¹⁰⁶R¹⁰⁷, onde R¹⁰⁵, R¹⁰⁶ e R¹⁰⁷ são independentemente uns dos outros um grupo C₁-C₈alquila, em particular um grupo C₁-C₄ alquila, um grupo C₆-C₂₄arila ou um grupo C₇-C₁₂aralquila, tal como um grupo trimetilsilila.

Se um substituinte ocorre mais de uma vez em um grupo, ele pode ser diferente em cada ocorrência.

A presente invenção também se refere a um dispositivo eletrônico compreendendo o complexo metálico e a seu processo de fabricação. O dispositivo eletrônico pode compreender pelo menos um material ativo orgânico entre duas camadas de contato elétrico, onde pelo menos uma das camadas do dispositivo inclui o composto de complexo metálico. O dispositivo eletrônico pode compreender uma camada de anodo (a), uma camada de catodo (e), e uma camada ativa (c). Adjacente à camada de anodo (a) encontra-se uma camada de injeção/transporte de orifícios (b) opcional, e adjacente à camada de catodo (e) encontra-se uma camada de injeção/transporte de orifícios (d) opcional. As camadas (b) e (d) são exemplos de camadas de transporte de carga.

A camada ativa (c) pode compreender pelo menos aproximadamente 1 por cento em peso do complexo metálico descrito acima.

Em algumas modalidades, a camada ativa (c) pode ser substancialmente 100% do complexo metálico porque um material de transporte de carga-hospedeiro, tal como Alq₃, não é necessário. Por "substancialmente

100%" entende-se que o complexo metálico é o único material na camada, com a possível exceção de impurezas ou subprodutos estranhos provenientes do processo para formar a camada. Ainda, em algumas modalidades, o complexo metálico pode ser um dopante em um material hospedeiro, que é tipicamente usado para ajudar a transportar carga na camada ativa (c). A camada ativa (c), incluindo quaisquer dos complexos metálicos, pode ser um material ativo de molécula pequena.

O dispositivo pode incluir um suporte ou substrato (não mostrado) adjacente à camada de anodo (a) ou à camada de catodo (e). Mais frequentemente, o suporte é adjacente à camada de anodo (a). O suporte pode ser flexível ou rígido, orgânico ou inorgânico. Geralmente, como o suporte são usados vidro ou filmes orgânicos flexíveis. A camada de anodo (a) é um eletrodo que é mais eficiente para injeção de orifícios comparado com a camada de catodo (e). O anodo pode incluir materiais contendo um metal, um metal misto, uma liga, um óxido de metal ou um óxido metálico misto. Elementos metálicos adequados na camada de anodo (a) podem incluir os metais de transição dos grupos 4, 5, 6, e 8-11. Se a camada de anodo (a) tiver que ser transmissora de luz, óxidos metálicos mistos de metais dos grupos 12, 13 e 14, tais como óxido misto de índio e estanho, podem ser usados. Alguns específicos e não limitativos de materiais para a camada de anodo (a) incluem óxido misto de índio e estanho ("ITO"), óxido misto de alumínio e estanho, ouro, prata, cobre, níquel, e selênio.

A camada de anodo (a) pode ser formada por um processo de deposição química ou física de vapor ou por um processo de moldagem por giratório. A deposição química de vapor pode ser efetuada como uma deposição química de vapor intensificada por plasma ("PECVD") ou deposição química de vapor orgânico metálico ("MOCVD").

A deposição física de vapor pode incluir todas as formas de borrifação (por exemplo, borrifação de feixes iônicos), evaporação por feixes de elétrons, e evaporação com resistência.

Formas específicas de deposição física de vapor incluem borrifação de "rf magnetron" ou deposição física de vapor com plasma acoplado

de forma indutiva ("ICP- PVD"). Estas técnicas de deposição são bastante conhecidas no campo de fabricação de semicondutores.

Uma camada de transporte de orifícios (b) pode ser adjacente ao anodo. É possível tanto compostos de molécula pequena transportadora de orifícios quanto polímeros transportadores de orifícios.

Moléculas transportadoras de orifícios comumente usadas, além da N,N'-difenil- N,N'-bis (3-metilfenil)-[1,1'-bifenila]-4, 4'-diamina (TPD) e bis [4-(N,N-dietilamino)-2-metilfenil] (4-metilfenil) metano(MPMP), incluem: polivinil-carbazol, 1,1-bis[(di-4-tolilamino)fenila]ciclohexano (TAPC); N,N'-bis(4-metilfenil)-N,N'-bis(4-etilfenil)-[1,1'-(3,3'-dimetil) bifenila]-4,4'-diamina (ETPD); tetrakis-(3-metilfenil)-N,N,N',N'-2,5-fenilenodiamina (PDA); α -fenila-4-N,N-difenilaminoestireno (TPS); p-(dietilamino)benzaldeído difenilhidrazona (DEH); trifenilamina (TPA); 1-fenila-3-[p-(dietilamino)estiril]-5-[p-(dietilamino)fenil]pirazolina (PPR ou DEASP); 1,2-trans-bis(9H-carbazol-9-il)ciclobutano (DCZB); N,N,N',N'-tetrakis(4-metilfenil)-(1,1'-bifenila)-4, 4'-diamina (TTB); e compostos porfirínicos, tais como ftalocianina de cobre.

Polímeros transportadores de orifícios comumente usados são polivinilcarbazol, (fenilmetil) polissilano, poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), e polianilina. Polímeros transportadores de orifícios podem ser obtidos dopando-se moléculas transportadoras de orifícios tais como aquelas mencionadas acima em polímeros tais como poliestireno e policarbonato.

A camada de injeção/transporte de orifícios (b) pode ser formada usando qualquer meio convencional, incluindo revestimento giratório, moldagem, e impressão, tal como impressão por gravura. A camada também pode ser aplicada por impressão por jato de tinta, modelagem térmica, ou deposição física ou química de vapor.

Usualmente, a camada de anodo (A) e a camada de injeção/transporte de orifícios (b) são modeladas durante a mesma operação litográfica. O padrão pode variar conforme desejado. As camadas podem ser formadas em um padrão, por exemplo, por posicionamento de uma máscara ou resist modelado sobre a primeira estrutura de barreira composta flexível antes da aplicação do primeiro material de camada de contato elétrico. Al-

ternativamente, as camadas podem ser aplicadas como uma camada global (também chamada de depósito de manta) e subsequentemente modeladas usando, por exemplo, uma camada de resist modelado e técnicas químicas por via úmida ou de gravura a água-forte a seco. Outros processos para modelagem que são bastante conhecidos na técnica também podem ser usados. Quando os dispositivos eletrônicos são localizados em um conjunto, a camada de anodo (a) e a camada de injeção/transporte de orifícios (b) tipicamente são formadas como tiras substancialmente paralelas com comprimentos que se estendem substancialmente na mesma direção.

10 A camada ativa (c) pode compreender os complexos metálicos descritos nesta invenção. O material particular escolhido pode depender da aplicação específica, dos potenciais usados durante a operação, ou de similares fatores. A camada ativa (c) pode compreender um material hospedeiro capaz de transportar elétrons e/ou orifícios, dopado com um material emissor que pode aprisionar elétrons, orifícios, e/ou éxcitons, tais como "éxcitons relax" provenientes do material emissor via um mecanismo fotoemissor. A camada ativa (c) pode compreender um único material que combina propriedades de transporte e de emissão. Se o material emissor for um dopante ou um constituinte principal, a camada ativa pode compreender outros materiais, tais como dopantes que regulam a emissão do material emissor. A camada ativa (c) pode incluir uma pluralidade de materiais emissores capazes de, em combinação, emitir um espectro de luz desejado. Exemplos de materiais emissores fosforescentes incluem os complexos metálicos da presente invenção. Exemplos de materiais emissores fluorescentes incluem DCM e 20 DMQA. Exemplos de materiais hospedeiros incluem Alq₃, CBP e mCP. Exemplos de materiais emissores e hospedeiros estão apresentados no documento US-B-6.303.238, que está aqui incorporado em sua integridade a título de referência.

25 A camada ativa (c) pode ser aplicada de soluções por qualquer técnica convencional, incluindo revestimento giratório, moldagem, e impressão. Os materiais orgânicos ativos podem ser aplicados diretamente por processos de deposição de vapor, dependendo da natureza dos materiais.

A camada (d) opcional pode funcionar para facilitar a injeção/transporte de elétrons, e também serve como uma camada tamponante ou camada de aprisionamento para impedir reações de têmpera nas interfaces das camadas. Mais especificamente, a camada (d) pode promover a mobilidade de elétrons e reduzir a probabilidade de uma reação de têmpera se as camadas (c) e (e) de alguma forma estiverem em contato direto. Exemplos de materiais para a camada (d) opcional incluem compostos oxinóides quelatados com metal ("metal-cheated oxinoid compounds") (por exemplo, Alq₃ ou similares); compostos à base de fenantrolina (por exemplo, 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina ("DDPA"), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina ("DPA"), ou similares; compostos de azol (por exemplo, 2-(4-bifenilil)-5-(4-t-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol ("PBD") ou similares, 3-(4-bifenilil)-4-fenila-5-(4-t-butilfenil)-1,2,4-triazol ("TAZ") ou similares; outros componentes similares; ou qualquer uma ou mais combinações dos mesmos. Alternativamente, a camada (d) opcional pode ser inorgânica e compreender BaO, LiF, Li₂O, ou similares.

A camada de injeção/transporte de elétrons (d) pode ser formada usando qualquer meio convencional, incluindo revestimento giratório, moldagem, e impressão, tal como impressão por gravura. A camada também pode ser aplicada por impressão por jato de tinta, modelagem térmica, ou deposição física ou química de vapor.

A camada de catodo (e) é um eletrodo que é particularmente eficiente para injetar elétrons ou veículos de carga negativa. A camada de catodo (e) pode ser qualquer metal ou não metal com uma função de trabalho inferior à primeira camada de contato elétrico (neste caso, a camada de anodo (a)). Materiais para a segunda camada de contato elétrico podem ser selecionados de metais alcalinos do grupo 1 (por exemplo, Li, Na, K, Rb, Cs), metais (alcalinos-terrosos) do grupo 2, metais do grupo 12, os terras raras, os lantanídeos (por exemplo, Ce, Sm, Eu, ou similares), e os actinídeos. Materiais, tais como alumínio, índio, cálcio, bário, ítrio, e magnésio, e combinações dos mesmos, também podem ser usados. Compostos organometálicos contendo Li, LiF, e Li₂O também podem ser depositados entre a

camada orgânica e a camada de catodo para diminuir a voltagem operacional. Exemplos específicos não limitativos de materiais para a camada de catodo (e) incluem bário, lítio, cério, césio, európio, rubídio, ítrio, magnésio, ou samário.

5 A camada de catodo (e) normalmente é formada por um processo de deposição química ou física de vapor. Em geral, a camada de catodo será modelada, como discutido acima com relação à camada de anodo (a) e à camada de injeção de orifícios (b) opcional. Se o dispositivo estiver em um conjunto, a camada de catodo (e) pode ser modelada como

10 tiras substancialmente paralelas, onde os comprimentos das tiras da camada de catodo se estendem substancialmente na mesma direção e substancialmente perpendiculares aos comprimentos das tiras da camada de anodo.

15 Elementos eletrônicos chamados pixels são formados nos pontos de interseção (onde uma tira da camada de anodo intersecta uma tira da camada de catodo quando o conjunto é visto de uma vista em planta ou de uma vista de topo).

20 Em outras modalidades, a(s) camada (s) opcional(is) pode estar presente em dispositivos eletrônicos orgânicos. Por exemplo, uma camada (não mostrada) entre a camada de injeção de orifícios (b) e a camada ativa (c) pode facilitar o transporte de cargas positivas, a superposição faixa-lacuna ("band-gap matching") das camadas, funcionar como uma camada protetora, ou similares. Da mesma forma, camadas adicionais (não mostradas) entre a camada de injeção de elétrons (d) e a camada de catodo (e)

25 podem facilitar o transporte de cargas negativas, a superposição faixa-lacuna ("band-gap matching") das camadas, funcionar como uma camada protetora, ou similares. É possível usar camadas que são conhecidas na técnica. Algumas das camadas ou todas elas podem ter a superfície tratada para aumentar a eficiência de transporte do carreador de cargas. A escolha

30 de materiais para cada uma das camadas componentes pode ser determinada contrabalançando-se os objetivos de oferecer um dispositivo com alta eficiência do dispositivo com os custos de produção, as complexidades de

produção, ou potencialmente similares fatores.

As camadas de transporte de carga (b) e (d) geralmente são do mesmo tipo que a camada ativa (c). Mais especificamente, se camada ativa (c) tiver um composto de molécula pequena, então as camadas de transporte de carga (b) e (d), se uma ou ambas estiverem presentes, podem ter um composto de molécula pequena diferente. Se a camada ativa (c) tiver um polímero, as camadas de transporte de carga (b) e (d), se uma ou ambas estiverem presentes, também podem ter um polímero diferente. Ainda, a camada ativa (c) pode ser um composto de molécula pequena, e qualquer uma de suas camadas de transporte de carga adjacentes pode ser polímeros.

Cada camada funcional pode ser constituída de mais de uma camada. Por exemplo, a camada de catodo pode compreender uma camada de um metal do grupo 1 e uma camada de alumínio. O metal do grupo 1 fica mais perto da camada ativa (c), e o alumínio pode ajudar a proteger o metal do grupo 1 contra contaminantes ambientais, tal como água.

Embora sem limitação, as diferentes camadas podem ter a seguinte faixa de espessuras: camada de anodo inorgânica (a), normalmente não mais que aproximadamente 500 nm, por exemplo, aproximadamente 50 - 200 nm; camada de injeção de orifícios (b) opcional, normalmente não mais que aproximadamente 100 nm, por exemplo, aproximadamente 50-200 nm; camada ativa (c), normalmente não mais que aproximadamente 100 nm, por exemplo, aproximadamente 10-80 nm; camada de injeção de elétrons (d) opcional, normalmente não mais que aproximadamente 100 nm, por exemplo, aproximadamente 10-80 nm; e camada de catodo (e), normalmente não mais que aproximadamente 1000 nm, por exemplo, aproximadamente 30-500 nm. Se a camada de anodo (a) ou a camada de catodo (e) precisar transmitir pelo menos um pouco de luz, a espessura de tal camada não pode exceder aproximadamente 100 nm.

A localização da zona de recombinação elétrons-orifícios no dispositivo, e portanto o espectro de emissão do dispositivo, pode ser afetada pela espessura relativa de cada camada. Por exemplo, quando um compos-

to emissor de luz potencial, tal como Alq_3 , é usado na camada de transporte de elétrons (d), a zona de recombinação elétrons-orifícios pode estar dentro da camada de Alq_3 .

5 A emissão seria então aquela do Alq_3 , e não a emissão forte desejada. Por conseguinte, a espessura da camada de transporte de elétrons deve ser escolhido de que modo que a zona de recombinação elétrons-orifícios fique dentro da camada emissora de luz (isto é, a camada ativa (c)). A proporção desejada das espessuras das camadas pode depender da natureza exata dos materiais usados.

10 A eficiência dos dispositivos feitos com complexos metálicos pode ser ainda melhorada otimizando-se as outras camadas no dispositivo. Por exemplo, podem ser usados catodos mais eficientes tais como Ca, Ba, Mg/Ag, ou LiF/Al. Substratos moldados e materiais de transporte de orifícios
15 que resultam em uma redução na voltagem operacional ou aumentam a eficiência quântica também são aplicáveis. Camadas adicionais também podem ser adicionadas para ajustar os níveis de energia das várias camadas e facilitar a eletroluminescência.

Dependendo da aplicação do dispositivo eletrônico, a camada ativa (c) pode ser uma camada emissora de luz que é ativada por um sinal
20 (tal como um diodo emissor de luz) ou uma camada de material que responde à energia radiante e gera um sinal com ou sem um potencial aplicado (tais como detectores ou células voltáicas). Exemplos de dispositivos eletrônicos que podem responder à energia radiante são selecionados de células condutoras, fotorresistores, fotointerruptores, fototransistores, e fototubos, e
25 células fotovoltaicas. Depois de ler este relatório descritivo, os versados na técnica estarão aptos a selecionar os materiais para suas aplicações particulares.

Em OLEDs, elétrons e orifícios, injetados das camadas de catodo (e) e anodo (a), respectivamente, na camada fotoativa (c), formam polá-
30 rons negativa e positivamente carregados na camada ativa (c). Estes polárons migram sob a influência do campo elétrico aplicado, formando um poláron éxciton com uma espécie de carga oposta e subseqüentemente sofrem

recombinação radioativa. Uma diferença de potencial suficiente entre o anodo e catodo, normalmente menor que aproximadamente 20 volts, e em alguns casos não superior a aproximadamente 5 volts, pode ser aplicada ao dispositivo. A diferença de potencial real pode depender do uso do dispositivo em um componente eletrônico maior. Em muitas modalidades, a camada de anodo (a) é polarizada para uma voltagem positiva e a camada de catodo (e) é substancialmente igual ao potencial de terra ou zero volts durante a operação do dispositivo eletrônico. Uma pilha ou outras fontes de energia podem estar eletricamente conectadas ao dispositivo eletrônico como parte de um circuito.

Em outras modalidades, o composto de complexo metálico contendo fósforo pode ser usado como um material de transporte de carga na camada (b) ou (d).

O composto não precisa estar em um diluente de matriz sólida (por exemplo, material de transporte de carga-hospedeiro) quando usado na camada (b), (c), ou (d) para ser eficaz. Uma camada com mais de aproximadamente 1% em peso do composto de complexo metálico, com base no peso total da camada, e até substancialmente 100% do composto de complexo pode ser usada como a camada ativa (c). Materiais adicionais podem estar presentes na camada ativa (c) com o composto de complexo. Por exemplo, um corante fluorescente pode estar presente para alterar a cor de emissão.

Um diluente também pode ser adicionado. O diluente pode ser um material polimérico, tal como poli (N-vinil carbazol) e polissilano. Ele também pode ser uma molécula pequena, tal como 4,4'-N, N'-dicarbazol bifenila ou aminas aromáticas terciárias. Quando se usa um diluente, o composto de complexo geralmente está presente em uma quantidade pequena, normalmente menor que 20% em peso, de preferência menor que 10% em peso, com base no peso total da camada.

Os complexos metálicos podem ser usados em outras aplicações diferentes de dispositivos eletrônicos. Por exemplo, os complexos podem ser usados como catalisadores ou indicadores (por exemplo, indicadores sensíveis a oxigênio, indicadores fosforescentes em bioensaios, ou simi-

lares).

Os exemplos a seguir ilustram certos aspectos e vantagens da presente invenção. Eles são ilustrativos da invenção, e não limitativos. A menos que de outra forma indicado, todas as percentagens estão em peso, "por uma noite" significa um período de tempo de 14 a 16 horas, e temperatura ambiente significa uma temperatura na faixa de 20-25°C.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Intermediário



Procedimento: Em uma corrente de nitrogênio, 35g (0,426 mol) de acetato de sódio são adicionados à temperatura ambiente a uma solução de 30,7g (0,284 mol) de fenil hidrazina em 200ml de etanol. 15ml (0,142 mol) de 1-flúor-2-nitrobenzeno são adicionados à temperatura ambiente. A mistura reacional é aquecida até o refluxo e mantida a esta temperatura por duas horas, diluída com mais 60 ml de etanol, agitada por uma noite ao refluxo e evaporada. Ao resíduo são adicionados 200 ml de TBME e 150 ml de água, a fase orgânica é separada, lavada com água duas vezes, secada em sulfato de sódio, filtrada e evaporada. Rendimento: 37,0g de um óleo laranja

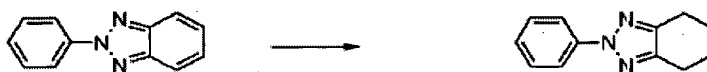
Exemplo 2: Redução para obter o benzotriazol intermediário



Procedimento: 80g (2 mols) de hidróxido de sódio são adicionados em cinco porções a uma solução de 37g (0,142 mol) do produto do exemplo 1 em 800 ml de etanol. A temperatura é aumentada até o refluxo. A mistura é resfriada para 60°C, 29g (0,312 mol) de tiosulfato de sódio são adicionados e a mistura reacional é aquecida até o refluxo, mantida a esta temperatura por uma noite e evaporada. Ao resíduo são adicionados 300ml de TBME e 300ml de água, a fase aquosa é separada e extraída com 150 ml de TBME. As fases orgânicas combinadas são lavadas com água duas vezes, secadas em sul-

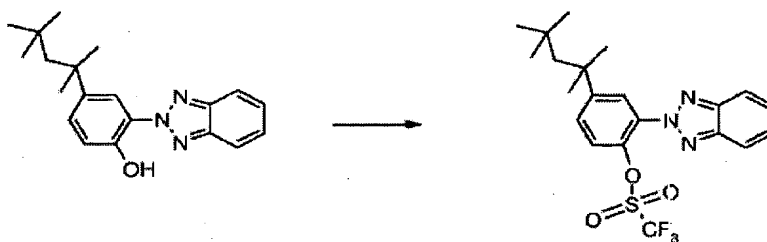
fato de sódio, filtradas e evaporadas. O resíduo sólido é purificado por coluna sobre sílica-gel (hexano/4% TBME). Rendimento: 10,2g (37%) de um sólido marrom.

Exemplo 3: Ligando 1



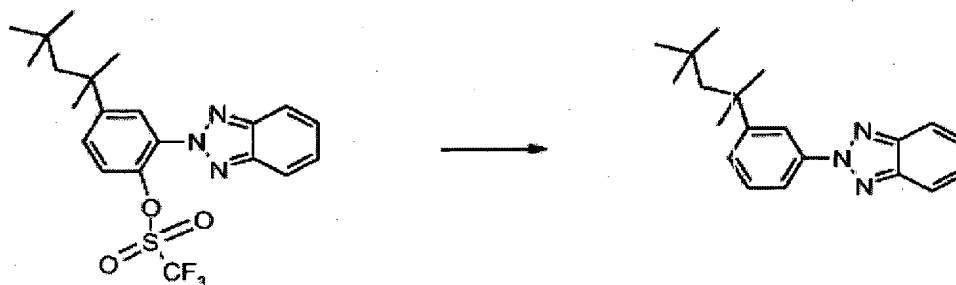
- 5 Procedimento: 1,0g (5 mmols) de 2-fenila-2-H-benzotriazol e 53 mg (0,025mmol) de Pd/5% sobre Ba₂SO₄ são adicionados a 15ml de ácido acético e hidrogenados a 30°C/0,3 Mpa 0,3 MPa (3 bars) por 5 horas. A mistura reacional é filtrada através de celite. O filtrado é evaporado; o resíduo é agitado com 10 ml de tolueno e evaporado. Rendimento: 1,0g (100%) de um sólido esbranquiçado.
- 10

Exemplo 4: Intermediário



- Procedimento: Em uma corrente de nitrogênio 16,6 g (0,0513 mol) de 2-benzotriazol-2-il-4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenol e 10ml (0,29 mol) de piridina são adicionados à temperatura ambiente a 500 ml de diclorometano. 10ml (0,062 mol) de anidrido trifluormetanossulfônico são adicionados em gotas durante 10 minutos a uma temperatura máxima de 30°C. A solução amarela é agitada à temperatura ambiente por uma noite, lavadas com água duas vezes, secada em sulfato de sódio, filtrada e evaporada. O resíduo oleoso é purificado por coluna sobre sílica-gel (hexano/5% acetato de etila). Rendimento: 23,4g (~100%) de um óleo incolor.
- 15
- 20

Exemplo 5: Intermediário

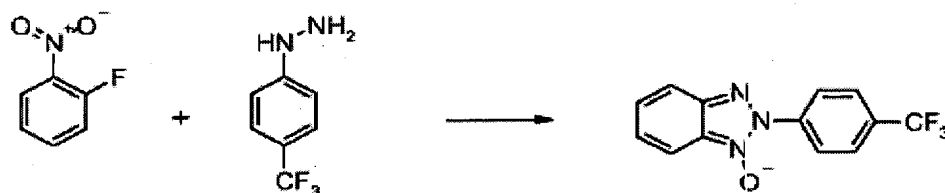


Procedimento: Em uma corrente de nitrogênio 18 g (0,04 mol) de éster 2-benzotriazol-2-il-4-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenílico do ácido trifluór-metanosulfônico, 16,5ml (0,12 mol) de trietilamina, 3,0ml (0,08 mol) de ácido fórmico, 0,18g (0,0008 mol) de acetato de paládio (II) e 0,42g (0,0016 mol) de trifenil fosfina são adicionados a 80 ml de diclorometano à temperatura ambiente. A mistura reacional é agitada a 80°C por 2,5 horas, e resfriada para a temperatura ambiente. 200ml de TBME e 200ml de água são adicionados, a fase aquosa é separada e extraída com 150 ml de TBME. As fases orgânicas combinadas são lavadas com água duas vezes, secadas em sulfato de sódio, evaporadas. O resíduo oleoso é purificado por coluna sobre sílica-gel (hexano/10 % acetato de etila). Rendimento: 11g (91%) do produto como um sólido branco.

Exemplo 6: Ligando 2



Procedimento: 1,23g (0,004 mol) de 2-[3-(1,1,3,3-tetrametil-butyl)-fenila]-2H-benzotriazol e 42 mg (0,02mMol) de Pd/5% sobre Ba₂SO₄ são adicionados a 30ml de ácido acético e hidrogenados a 30°C/0,3 Mpa (3 bars) por 5 horas. A mistura reacional é filtrada através de celite e o filtrado é evaporado. O resíduo é agitado com 10 ml de tolueno e evaporado. Rendimento: 1,27 (100%) de um sólido esbranquiçado.

Exemplo 7: Intermediário

Procedimento: Em uma corrente de nitrogênio 3,5g (0,043 mol) de acetato de sódio são adicionados à temperatura ambiente a uma solução de 5g (0,028 mol) de 4-(trifluormetil)fenila hidrazina em 26ml de etanol. 1,5ml de

5 (0,014 mol) 1-flúor-2-nitrobenzeno são adicionados à temperatura ambiente. A mistura reacional é aquecida até o refluxo e mantida a esta temperatura por cinco dias e evaporada. Ao resíduo são adicionados 100ml de acetato de etila e 50ml de água. A fase aquosa é separada e extraída com 50 ml de acetato de etila. As fases orgânicas combinadas são lavadas com água duas

10 vezes, secadas em sulfato de sódio, filtradas e evaporadas. O resíduo sólido é purificado por coluna sobre sílica-gel (hexano/25% TBME). Rendimento: 1,7g (40%) de um sólido laranja.

Exemplo 8: Intermediário

Procedimento: 2,8g (0,07 mol) de hidróxido de sódio são adicionados a uma

15 solução de 1,7g (0,005 mol) do produto do exemplo 7 em 30ml de etanol. 1,95g (0,011 mol) de tiosulfato de sódio é adicionado. A mistura reacional é aquecida até o refluxo, mantida a esta temperatura por quatro horas e evaporada. Ao resíduo são adicionados 50ml de TBME e 30ml de água, a fase aquosa é separada e extraída com 15 ml de TBME. As fases orgânicas

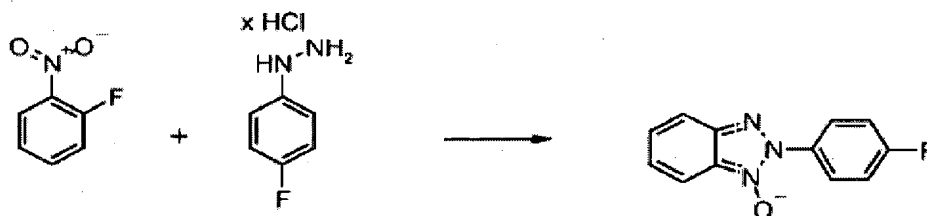
20 combinadas são lavadas com água duas vezes, secadas em sulfato de sódio, filtradas e evaporadas. O resíduo sólido é purificado por coluna sobre sílica-gel (hexano/5% acetato de etila). Rendimento: 1,2 (81%) de um sólido amarelo.

Exemplo 9: Ligando 3



Procedimento: 0,525g (2,0 mmols) de 2-(4-trifluormetil-fenila)-2H-benzotriazol e 21 mg (0,01 mmol) Pd/5% sobre Ba₂SO₄ são adicionados a 10ml de ácido acético e hidrogenados a 30°C/0,3 Mpa (3 bars) por 9 horas. A mistura reacional é filtrada através de celite e o filtrado é evaporado. O resíduo é agitado com 10 ml de tolueno e evaporado. Rendimento: 0,48g (90%) de um sólido esbranquiçado.

Exemplo 10: Intermediário



Procedimento: Em uma corrente de nitrogênio 1,06g (0,01 mol) de carbonato de sódio é adicionado à temperatura ambiente a uma suspensão de 3,3g (0,02 mol) cloridrato de 4-fluorfenil hidrazina em 20ml de etanol. A mistura é aquecida até 50°C, 3,2g (0,03 mol) de acetato de sódio e 1,04ml (0,01 mol) de 1-flúor-2-nitrobenzeno são adicionados. A mistura é aquecida até o refluxo, agitada a esta temperatura por 18 horas e evaporada. Ao resíduo são adicionados 140ml de acetato de etila e 100ml de água. A fase aquosa é separada e extraída com 140ml de acetato de etila. As fases orgânicas combinadas são lavadas com água duas vezes, secadas em sulfato de sódio, filtradas e evaporadas. O resíduo sólido é purificado por coluna sobre sílica-gel (hexano/25% acetato de etila). Rendimento: 1,3 (53%) de um sólido esbranquiçado.

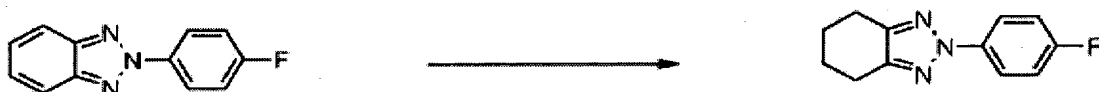
Exemplo 11: Intermediário



Procedimento: 2,97g (74 mmols) de hidróxido de sódio são adicionados a uma solução de 1,3g (5,3 mmols) do produto do exemplo 10 em 32ml de etanol. 2,0 g (11,7 mmols) de tiosulfato de sódio são adicionados. A mistura

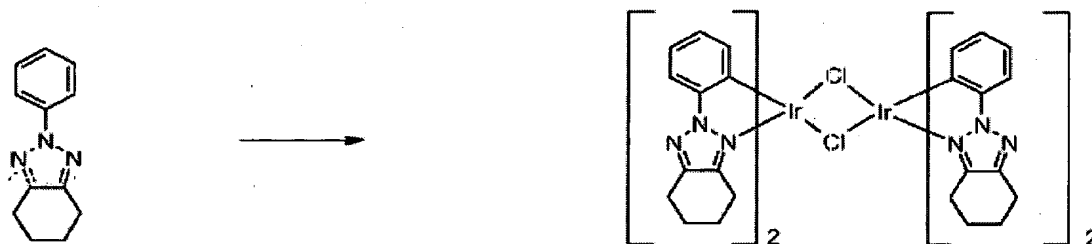
- reacional é aquecida até o refluxo, mantida a esta temperatura por quatro horas e evaporada. Ao resíduo são adicionados 50ml de TBME e 30ml de água, a fase aquosa é separada e extraída com 15 ml de TBME. As fases orgânicas combinadas são lavadas com água duas vezes, secadas em sulfato de sódio, filtradas e evaporadas. O resíduo sólido é purificado por coluna sobre sílica-gel (hexano/5% acetato de etila). Rendimento: 0,87 (77%) de um sólido amarelo.

Exemplo 12: Ligando 4



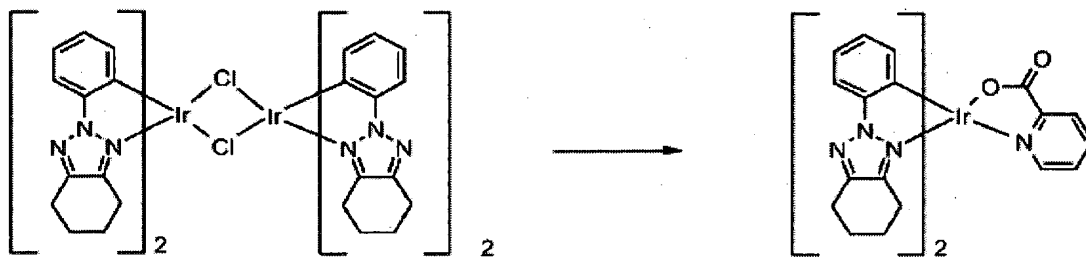
- Procedimento: 0,425g (2 mmols) de 2-(4-flúor-fenila)-2H-benzotriazol e 20 mg (0,01mmol) de Pd/5% sobre Ba₂SO₄ são adicionados a 10ml de ácido acético e hidrogenados a 30°C/0,3 Mpa (3 bars) por 5 horas. A mistura reacional é filtrada através de celite e o filtrado é evaporado. O resíduo é agitado com 10 ml de tolueno e evaporado. Rendimento: 0,43g (99%) de um sólido esbranquiçado.

- Exemplo 13: Complexo 1



- Procedimento: 1g (5 mmols) de 2-fenila-4,5,6,7-tetrahidro-2H-benzotriazol e 0,75g (2,5 mmols) de hidrato de tricloreto de irídio são adicionados a uma mistura de 12ml de 2-etoxietanol e 4ml de água. A mistura é aquecida até o refluxo por 16 horas. Depois de esfriar para a temperatura ambiente 12 ml de água são adicionados à suspensão verde. O precipitado é filtrado, lavado com etanol e hexano e secado à temperatura ambiente e à pressão reduzida. Rendimento: 1,16 (74%) de um sólido esverdeado (p.f.: 439°C)

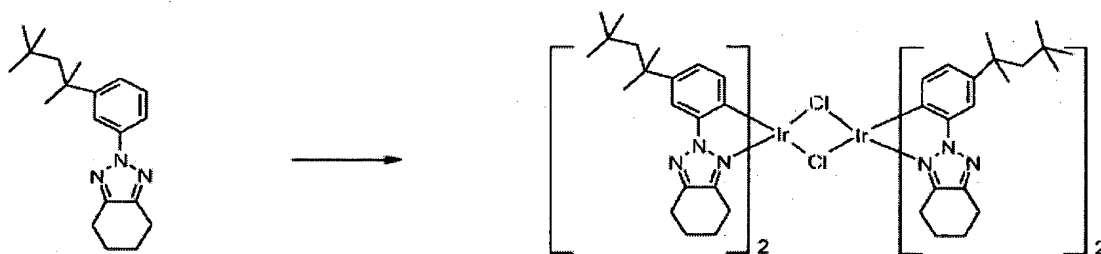
Exemplo 14: Complexo 2



Procedimento: 0,125g (0,1 mmol) do dímero obtido de acordo com o exemplo 13 e 0,025g (0,2 mmol) de ácido 2-picolínico são adicionados a 8ml de 1,2-dicloroetano. A mistura é aquecida até o refluxo por 4 horas e em seguida evaporada. O resíduo sólido é purificado por cromatografia em coluna de sílica-gel (acetato de etila/5% metanol). Rendimento: 0,12g (68%) de um sólido amarelo.

5

Exemplo 15: Complexo 3

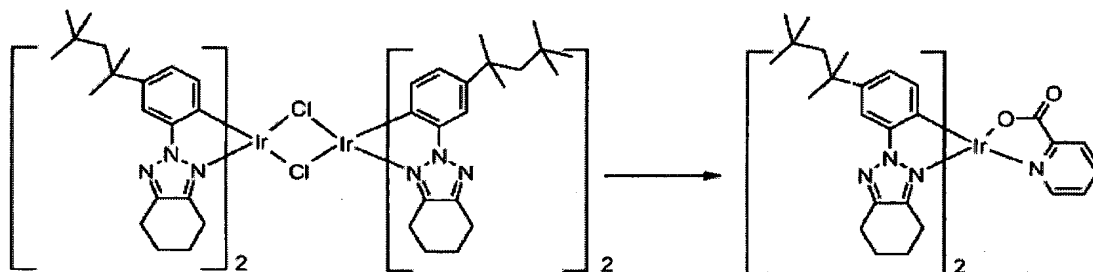


Procedimento: 0,31g (0,43 mmol) de 2-[3-(1,1,3,3-tetrametil-butil)-fenila]-4,5,6,7-tetrahydro-2H-benzotriazol e 0,15g (0,5 mmol) de hidrato de tricloreto de irídio são adicionados a uma mistura de 12ml de 2-etoxietanol e 4ml de água. A mistura é aquecida até o refluxo por 16 horas. Depois de esfriar para a temperatura ambiente 1ml de água é adicionado à suspensão amarela. O precipitado é filtrado, lavado com etanol e hexano e secado à temperatura ambiente e à pressão reduzida. Rendimento: 0,30g (71%) de um sólido amarelo (p.f.: 384°C)

10

15

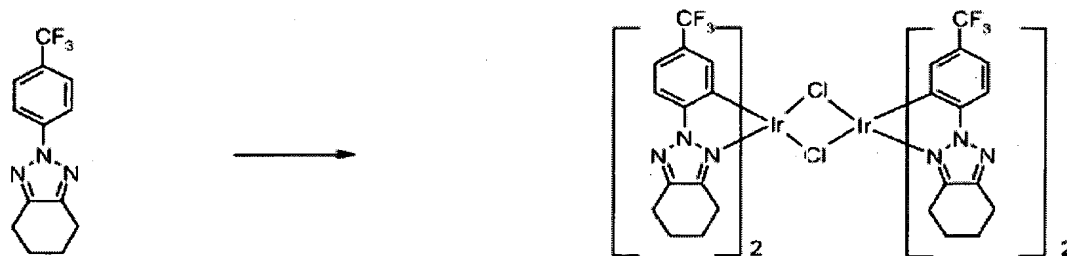
Exemplo 16: Complexo 4



Procedimento: 0,085g (0,05 mmol) do dímero obtido de acordo com o exemplo 15 e 0,013g (0,1 mmol) de ácido 2-picolínico são adicionados a 48ml de 1,2-dicloroetano. A mistura é aquecida até o refluxo por 3 horas e evaporada. O resíduo é purificado por coluna sobre sílica-gel (acetato de etila/5% metanol). Rendimento: 0,08g (85%) de um sólido amarelo-esverdeado (p.f.: 276°C).

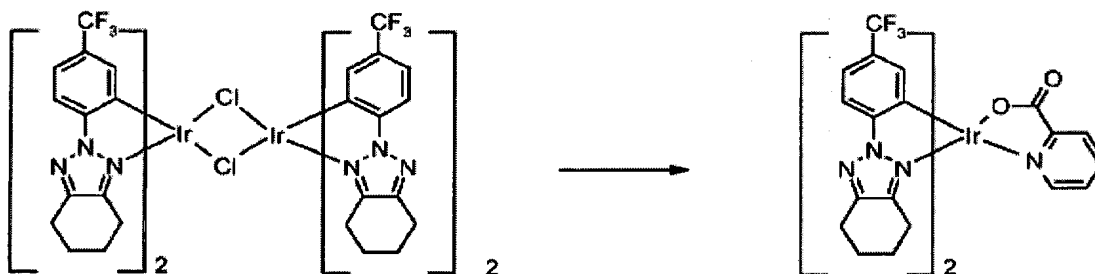
Seguindo os procedimentos mostrados acima, são preparados os seguintes compostos:

Exemplo 17: Complexo 5



10 Procedimento: 0,47g (1,76mmol) de 2-(4-rifluormetil-fenila)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-benzotriazol e 0,263g (0,88 mmol) de hidrato de tricloreto de irídio são adicionados a uma mistura de 4,2ml de 2-etoxietanol e 1,4ml de água. A mistura foi aquecida até o refluxo por 16 horas. Depois de esfriar para a temperatura ambiente 3ml de água são adicionados à suspensão esverdeada. O precipitado foi filtrado, lavado com etanol e hexano e secado à temperatura ambiente e à pressão reduzida. Rendimento: 0,37g (55%) de um sólido esverdeado.

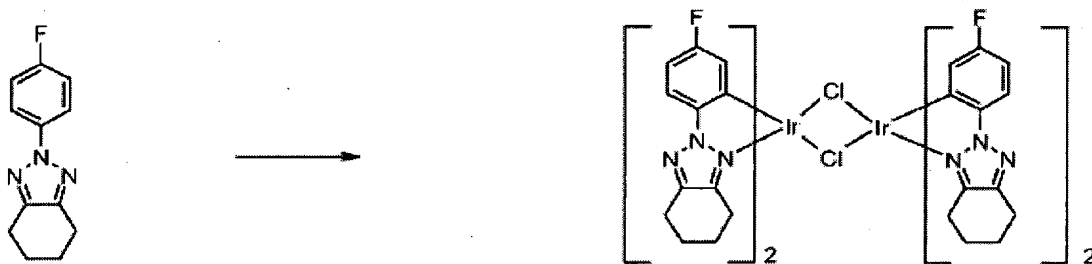
Exemplo 18: Complexo 6



20 Procedimento: 0,152g (0,1 mmol) do dímero obtido de acordo com o exemplo 17 e 0,025g (0,2 mmol) de ácido 2-picolínico são adicionados a 8ml de 1,2-dicloroetano. A mistura é aquecida até o refluxo por 16 horas e evapora-

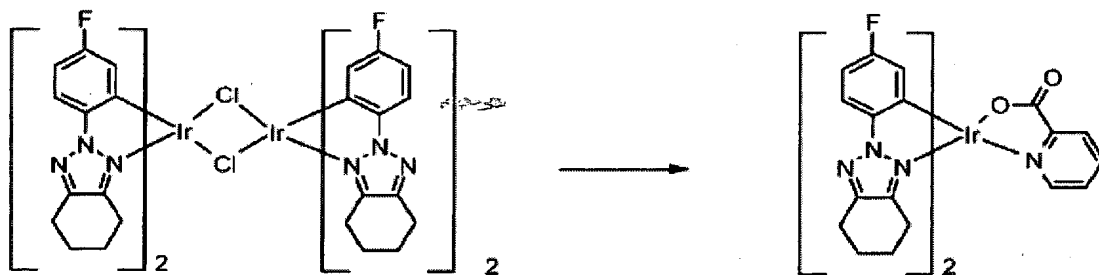
da. O resíduo sólido é purificado por coluna sobre sílica-gel (acetato de etila/5% metanol). Rendimento: 0,12g (70%) de um sólido amarelo (p.f.: 334°C).

Exemplo 19: Complexo 7



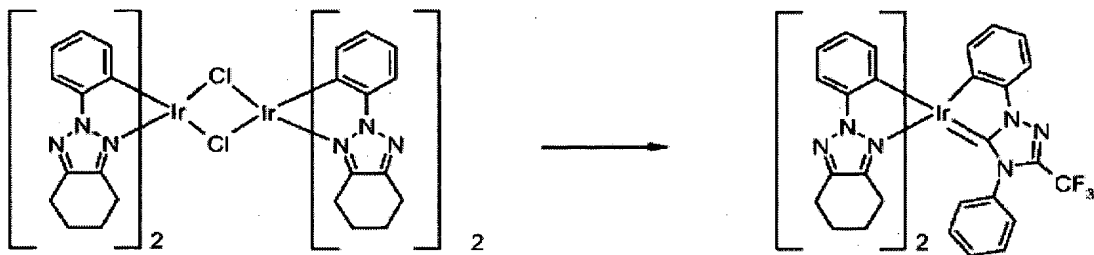
- 5 **Procedimento:** 0,42g (1,93 mmol) de 2-(4-flúor-fenila)-4,5,6,7-tetrahidro-2H-benzotriazol e 0,29 (0,97 mmol) de hidrato de tricloreto de irídio são adicionados a uma mistura de 4,6ml de 2-etoxietanol e 1,2ml de água. A mistura é aquecida até o refluxo por 16 horas. Depois de esfriar para a temperatura ambiente 4ml de água são adicionados à suspensão amarela. O precipitado
- 10 foi filtrado, lavado com etanol e hexano e secado à temperatura ambiente e à pressão reduzida. Rendimento: 0,512 (80%) de um sólido amarelo (p.f.: 433°C).

Exemplo 20: Complexo 8



- 15 **Procedimento:** 0,132g (0,1 mmol) do dímero obtido de acordo com o exemplo 19 e 0,025g (0,2 mmol) de ácido 2-picolínico são adicionados a 8ml de 1,2-dicloroetano. A mistura é aquecida até o refluxo por 2 horas e evaporada. O resíduo é purificado por coluna sobre sílica-gel (acetato de etila/5% metanol). Rendimento: 0,11g (74%) de um sólido amarelo (p.f.: 315°C).

Exemplo 21: Complexo 9



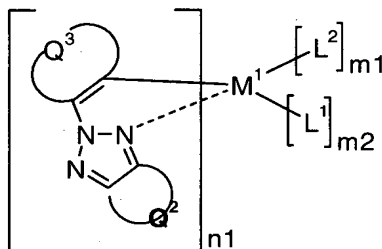
Procedimento: 0,093g (0,4 mmol) de perclorato de 1,4-difenil-3-(trifluormetil)-4H-1,2,4-triazol-1-io é colocado em um tubo de Schlenk junto com 0,045g (0,4 mmol) de terc-butóxido de potássio em 5 ml de orto-xileno e agitado por 3 horas a 130° em uma atmosfera de nitrogênio. Por fim, 0,062g (0,05 mmol) do dímero obtido de acordo com o exemplo 13 é adicionado e agitado à mesma temperatura por uma noite. Depois de esfriar o solvente é removido por evaporação. O produto bruto é purificado por cromatografia em coluna usando hexano/diclorometano/metanol como a mistura eluente dando 0,05 g (46%) do produto.

10 Exemplo de Aplicação 1

Um dispositivo de luminescência orgânica com uma única camada orgânica é preparado da seguinte maneira: sobre um substrato de vidro, um filme de ITO de 100 nm de espessura é fornado por borrfiação e subseqüentemente modelado. Sobre o filme de ITO tratado com plasma de oxigênio, uma camada de injeção de orifícios com 80 nm de espessura é formada por revestimento giratório usando PEDOT:PSS (Baytron P), seguido de aquecimento a 200°C (5 minutos). Uma solução de 5 mg de complexo 2 (Exemplo 14) e 95 mg de polifluoreno (peso molecular médio 140.000) em 10 g de tolueno é aplicada revestimento giratório (2000 rpm.; 10 segundos) para obter uma espessura de 80 nm. O substrato tratado desta maneira é colocado em uma câmara de deposição a vácuo, e um catodo tendo uma estrutura de eletrodo de duas camadas é formado por deposição de uma camada de bário de 50 nm seguida de uma camada de alumínio de 100 nm. Quando o dispositivo é acionado a uma densidade de corrente de 1 mA/cm² (a 8V), observa-se uma emissão de luz branca-brilhosa e nítida (CIE 0,30, 0,33).

REIVINDICAÇÕES

1. Composto da fórmula



(I),

em que

n_1 é um inteiro de 1 a 3,

5 m_1 e m_2 são um inteiro 0, 1 ou 2,

M^1 é um metal com um peso atômico maior que 40,

L^1 é um ligando monodentado ou um ligando bidentado,

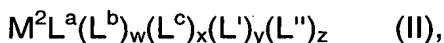
L^2 é um ligando monodentado,

10 Q^2 representa um grupo de ponte orgânico completando, junto com os átomos de carbono de ligação do anel triazol, um anel não aromático, anelado, carbocíclico ou heterocíclico, que pode ser opcionalmente substituído;

Q^3 representa um grupo formador de um anel aromático ou heteroaromático condensado, que pode ser opcionalmente substituído.

15 2. Composto de acordo com a reivindicação 1, em que o metal M^1 é selecionado do grupo que consiste em Fe, Ru, Ni, Co, Ir, Pt, Pd, Rh, Re, Os, Ti, Pb, Bi, In, Sn, Sb, Te, Ag e Au.

3. Composto de acordo com a reivindicação 1, tendo a fórmula:



20 em que

$w = 0$ ou 1, $x = 0$ ou 1, $y = 0, 1$ ou 2, e $z = 0$ ou 1,

M^2 é Pt, Pd, Rh, Re, ou Ir,

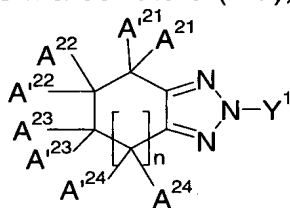
L' é um ligando bidentado ou um ligando monodentado; com a condição de que: quando L' é um ligando monodentado, $y+z = 2$, e quando L' é um

25 ligando bidentado, $z = 0$;

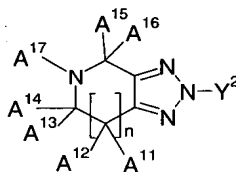
L'' é um ligando monodentado; e

L^a , L^b e L^c são iguais ou diferentes uns dos outros e cada um de L^a , L^b e L^c

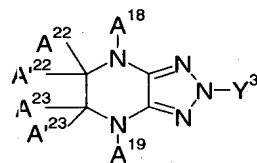
tem a estrutura (IIIa), (IIIb), ou (IV) abaixo:



(IIIa),



(IIIb), ou

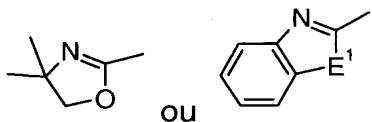


(IV),

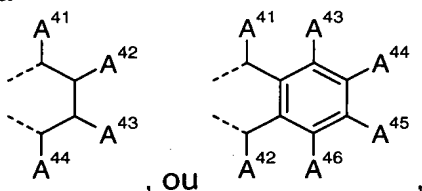
em que

n é 0, 1 ou 2, especialmente 1;

- 5 A^{12} , A^{14} , A^{16} , A^{21} , A^{22} , A^{23} e A^{24} são independentemente uns dos outros hidrogênio, CN, halogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, C_1 - C_{24} perfluoralquila, C_6 - C_{18} arila, que é opcionalmente substituído com G; $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$, ou C_2 - C_{10} heteroarila, que é opcionalmente substituído com G; ou C_5 - C_{12} cicloalquila, C_5 - C_{12} cicloalcóxi, C_5 - C_{12} cicloalquiltio, cada um deles sendo opcionalmente substituído com G;
- 10 especialmente um grupo de fórmula

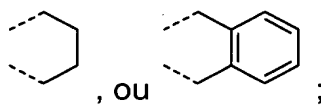


ou 2 radicais adjacentes A^{12} , A^{14} , ou A^{14} , A^{17} ; ou A^{17} , A^{16} ; ou A^{21} , A^{22} ; ou A^{22} , A^{23} ; ou A^{23} , A^{24} ; ou A^{18} , A^{22} ; ou A^{23} , A^{19} , se ligando a átomos vizinhos, juntos são um grupo de fórmula



em que

- 15 A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} e A^{47} são independentemente uns dos outros H, halogênio, CN, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} perfluoralquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, C_6 - C_{18} arila, que pode ser opcionalmente substituído com G, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$, or C_2 - C_{10} heteroarila; especialmente



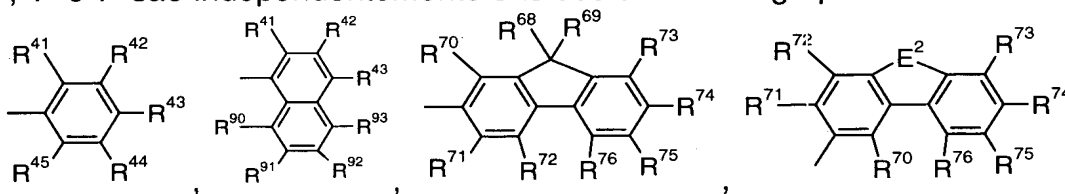
- 20 ao passo que cada um de A^{11} , A^{13} , A^{15} , A^{21} , A^{22} , A^{23} e A^{24} é independentemente hidrogênio ou C_1 - C_{24} alquila;

ou 2 radicais adjacentes A^{11} , A^{12} ; A^{13} , A^{14} ; A^{15} , A^{16} ; A^{121} , A^{21} ; A^{122} , A^{22} ; A^{123} , A^{23} ; A^{124} , A^{24} , se ligando ao mesmo átomo de carbono, juntos são =O ou =NR²⁵ ou =N-OR²⁵ ou =N-OH;

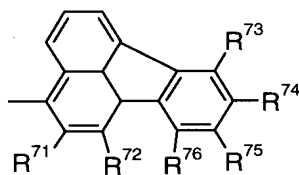
E^1 é O, S, ou NR²⁵,

- 5 R^{25} e R^{26} são independentemente uns dos outros C_6 - C_{18} arila, C_7 - C_{18} aralquila, ou C_1 - C_{24} alquila, R^{27} é C_1 - C_{24} alquila, C_6 - C_{18} arila, ou C_7 - C_{18} aralquila; e

Y^1 , Y^2 e Y^3 são independentemente uns dos outros um grupo de fórmula

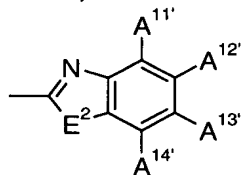


ou

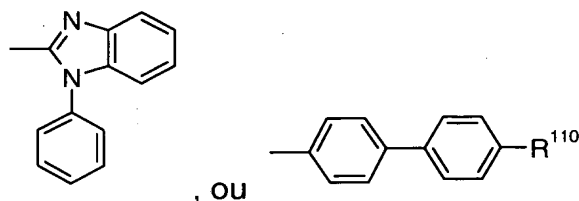


em que

- 10 R^{41} é a ligação a M^2 ,
 R^{71} é a ligação a M^2 ,
 R^{42} é hidrogênio, ou C_1 - C_{24} alquila, CN, C_1 - C_{24} alquila, que é substituído com F, halogênio, especialmente F, C_6 - C_{18} -arila, C_6 - C_{18} -arila que é substituído com C_1 - C_{12} alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi,
- 15 R^{43} é hidrogênio, CN, halogênio, especialmente F, C_1 - C_{24} alquila, que é substituído com F, C_6 - C_{18} arila, C_6 - C_{18} arila que é substituído com C_1 - C_{12} alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi, -CONR²⁵R²⁶, -COOR²⁷,



especialmente

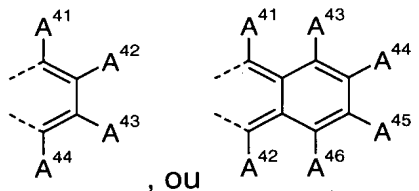


em que

E^2 é $-S-$, $-O-$, ou $-NR^{25'}$, em que $R^{25'}$ é C_1 - C_{24} alquila, ou C_6 - C_{10} arila,

R^{110} é H, CN, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$, ou

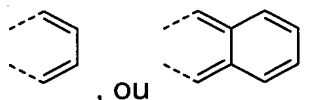
5 R^{42} e R^{43} são um grupo de fórmula



em que

A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} e A^{47} são independentemente uns dos outros H, halogênio, CN, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} perfluoralquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, C_6 - C_{18} arila, que pode ser opcionalmente substituído com G, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$, ou C_2 - C_{10} heteroarila; especialmente

10



R^{44} é hidrogênio, CN ou C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} alquila, que é substituído com F, halogênio, especialmente F, C_6 - C_{18} -arila, C_6 - C_{18} -arila que é substituído com C_1 - C_{12} alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi,

R^{45} é hidrogênio, CN ou C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} alquila, que é substituído com F, halogênio, especialmente F, C_6 - C_{18} -arila, C_6 - C_{18} -arila que é substituído com C_1 - C_{12} alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi,

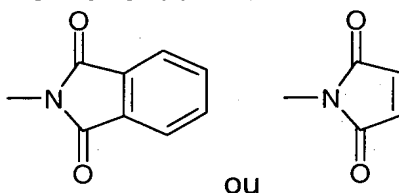
15

$A^{11'}$, $A^{12'}$, $A^{13'}$, e $A^{14'}$ são independentemente uns dos outros H, halogênio, CN, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$,

20 R^{68} e R^{69} são independentemente uns dos outros C_1 - C_{24} alquila, especialmente C_4 - C_{12} alquila, especialmente hexila, heptila, 2-etilhexila, e octila, que pode ser interrompido com um ou dois átomos de oxigênio,

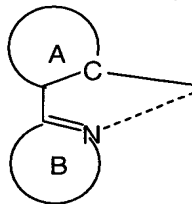
R^{70} , R^{72} , R^{73} , R^{74} , R^{75} , R^{76} , R^{90} , R^{91} , R^{92} , e R^{93} são independentemente uns

- dos outros H, halogênio, especialmente F, CN, C₁-C₂₄alquila, C₆-C₁₀arila, C₁-C₂₄alcóxi, C₁-C₂₄alquiltio, -NR²⁵R²⁶, -CONR²⁵R²⁶, ou -COOR²⁷, em que R²⁵, R²⁶ e R²⁷ são como definidos acima e G é C₁-C₁₈alquila, -OR³⁰⁵, -SR³⁰⁵, -NR³⁰⁵R³⁰⁶, -CONR³⁰⁵R³⁰⁶, ou -CN, em que R³⁰⁵ e R³⁰⁶ são independentemente uns dos outros C₆-C₁₈arila; C₆-C₁₈arila que é substituído com C₁-C₁₈alquila, ou C₁-C₁₈alcóxi; C₁-C₁₈alquila, ou C₁-C₁₈alquila que é interrompida por -O-; ou
- 5 R³⁰⁵ e R³⁰⁶ juntos formam um anel de cinco ou seis membros, em particular

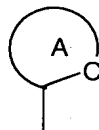


4. Composto de acordo com a reivindicação 3, em que w é 1, x é
- 10 0 ou 1, y é 0 ou 1, e z = 0, com x+y=1, e M² é Rh, Re, ou Ir.

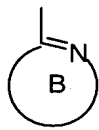
5. Composto de acordo com a reivindicação 1, ou 3, ou 4, em que o ligando bidentado L¹ ou L' é um composto de fórmula



em que o anel A,

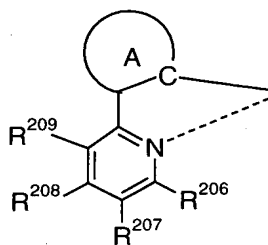


- representa um grupo arila opcionalmente substituído que pode opcionalmente conter heteroátomos,
- 15 o anel B,



representa um grupo arila contendo nitrogênio opcionalmente substituído, que pode opcionalmente conter ainda heteroátomos, ou o anel A pode ser tomado com o anel B que se liga ao anel A para formar um anel; especial-

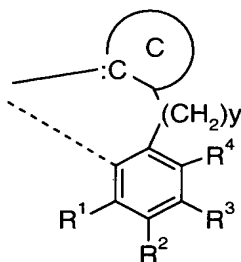
mente um grupo de fórmula



em que

- R^{206} , R^{207} , R^{208} , e R^{209} são independentemente uns dos outros hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_2 - C_{24} alquenil, C_2 - C_{24} alquinil, arila, heteroarila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, ciano, acil, alquiloxicarbonil, um grupo nitro, ou um átomo de halogênio; o anel A representa um arila ou heteroarila opcionalmente substituído; ou o anel A pode ser tomado com o grupo piridil que se liga ao anel A para formar um anel; o grupo alquila, o grupo alquenila, o grupo alquinila, o grupo arila, o grupo heteroarila, o grupo alcóxi, o grupo alquiltio, o grupo acil, e o grupo alquiloxicarbonil representado por R^{206} , R^{207} , R^{208} , e R^{209} pode ser substituído;

ou é um composto da fórmula

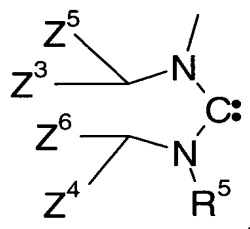


em que

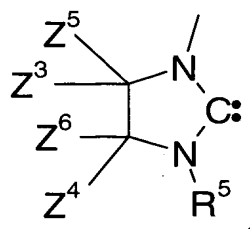
- R^1 a R^4 são independentemente uns dos outros hidrogênio, halogênio, especialmente F, ou Cl; nitro, ciano, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 perfluoralquila, ou C_1 - C_4 alcóxi, $-S$ - C_1 - C_4 alquila, $-O$ - C_1 - C_4 perfluoralquila, $-SO_2X^{22}$, $-CO_2H$, $-CO_2X^{22}$, em que X^{22} é C_1 - C_4 alquila; $C_6H_4CF_3$, ciclohexila, C_6 - C_{10} arila opcionalmente substituída, especialmente fenila, $-O-CH_2-C_6-C_{10}$ arila opcionalmente substituída, especialmente benzilóxi, ou $-O-C_6-C_{10}$ arila opcionalmente substituída, especialmente fenóxi, y é 0, ou 1, especialmente 0, o grupo C,



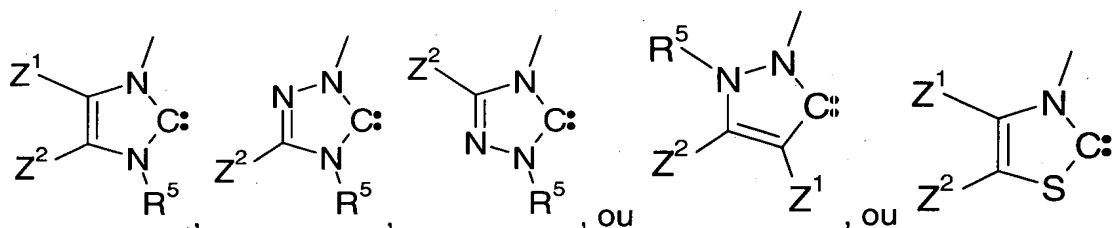
é um grupo da seguinte fórmula



especialmente



muito especialmente



5 em que

R^5 é um substituinte, especialmente hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_2 - C_{24} alquenil, C_2 - C_{24} alquinil, C_2 - C_{24} alcóxicarbonila, arila, C_1 - C_{24} carboxilato, C_1 - C_{24} alcóxi, C_2 - C_{24} alquenilóxi, C_2 - C_{24} alquinilóxi, ou arilóxi, que pode ser opcionalmente substituídos com C_1 - C_8 alquila, halogênio, C_1 - C_8 alcóxi, ou com um grupo fenila, que pode ser substituído com halogênio, C_1 - C_8 alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi; e

10 Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 e Z^6 são independentemente uns dos outros selecionados do grupo que consiste em hidrogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_2 - C_{24} alquenil, C_2 - C_{24} alquinil, C_2 - C_{24} alcóxicarbonila, arila, C_1 - C_{24} carboxilato, C_1 - C_{24} alcóxi, C_2 - C_{24} alquenilóxi, C_2 - C_{24} alquinilóxi, ou arilóxi, em que cada um de Z^1 , Z^2 , Z^3 e Z^4 sendo opcionalmente substituído com C_1 - C_8 alquila, halogênio, C_1 - C_8 alcóxi, ou com um grupo fenila, que pode ser opcionalmente substituído

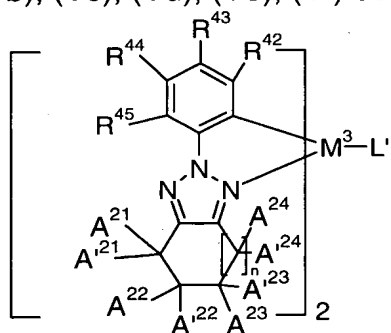
com halogênio, C₁-C₈alquila, ou C₁-C₈alcóxi, ou

Z¹ e Z², se possível, formam um anel aromático ou heteroaromático, é/ou

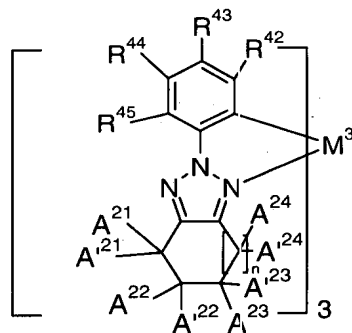
Z³, Z⁴, Z⁵ e Z⁶, se possível, formam um anel alquila ou heteroalquila.

6. Composto de acordo com a reivindicação 1, tendo a estrutura

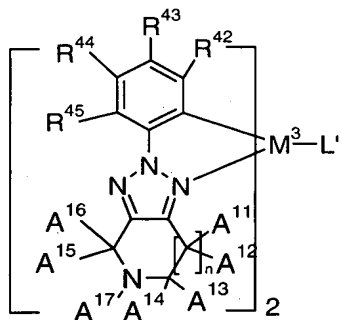
5 (Va), (Vb), (Vc), (Vd), (Ve), (Vf) ou (Vg):



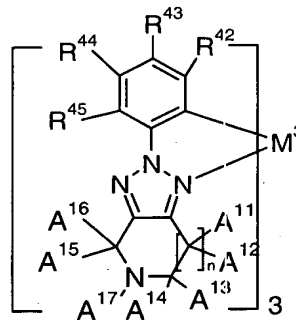
(Va),



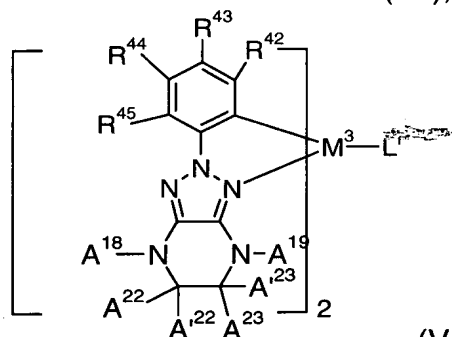
(Vb),



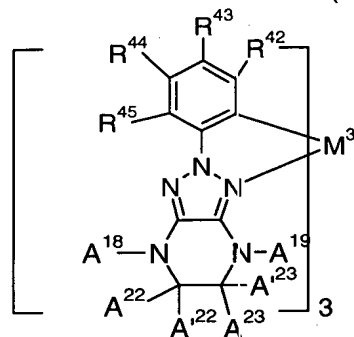
(Vc),



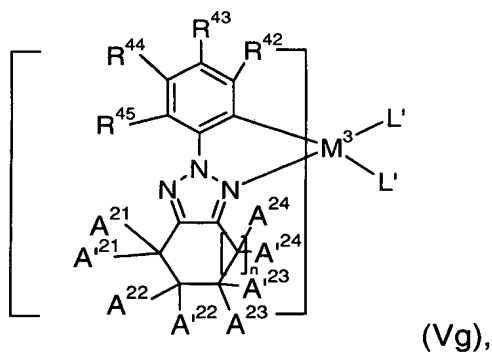
(Vd),



(Ve),



(Vf),



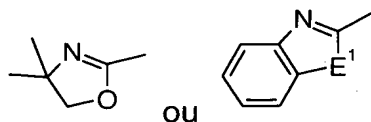
(Vg),

em que

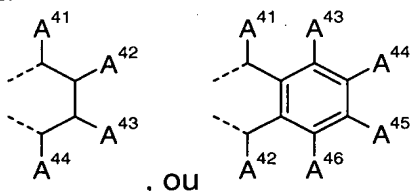
M^3 é Rh, ou Re, especialmente Ir,

n é 0, 1 ou 2, especialmente 1;

- A^{12} , A^{14} , A^{16} , A^{21} , A^{22} , A^{23} e A^{24} são independentemente uns dos outros hidrogênio, CN, halogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, C_1 - C_{24} perfluoralquila, C_6 - C_{18} arila, que é opcionalmente substituída com G; 5 $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$, ou C_2 - C_{10} heteroarila, que é opcionalmente substituída com G; ou C_5 - C_{12} cicloalquila, C_5 - C_{12} cicloalcóxi, C_5 - C_{12} cicloalquiltio, cada um deles sendo opcionalmente substituído com G; especialmente um grupo de fórmula

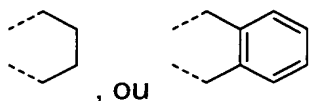


- 10 ou 2 radicais adjacentes A^{12} , A^{14} ; ou A^{14} , A^{17} ; ou A^{17} , A^{16} ; ou A^{21} , A^{22} ; ou A^{22} , A^{23} ; ou A^{23} , A^{24} ; ou A^{18} , A^{22} ; ou A^{23} , A^{19} , se ligando a átomos vizinhos, juntos são um grupo de fórmula



em que

- A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} e A^{47} são independentemente uns dos outros H, 15 halogênio, CN, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} perfluoralquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, C_6 - C_{18} arila, que pode ser opcionalmente substituída com G, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$, ou C_2 - C_{10} heteroarila; especialmente



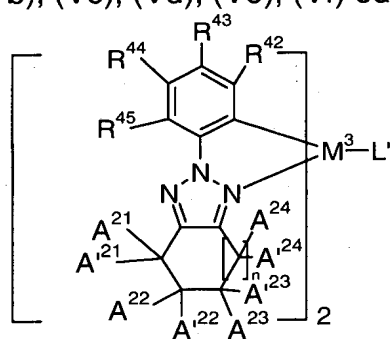
ao passo que cada um de A^{11} , A^{13} , A^{15} , A^{21} , A^{22} , A^{23} e A^{24} é independentemente hidrogênio ou C_1 - C_{24} alquila;

- 20 ou 2 radicais adjacentes A^{11} , A^{12} , A^{13} , A^{14} ; A^{15} , A^{16} ; A^{21} , A^{21} ; A^{22} , A^{22} ; A^{23} , A^{23} ; A^{24} , A^{24} , se ligando ao mesmo átomo de carbono, juntos são $=O$ ou $=NR^{25}$; e

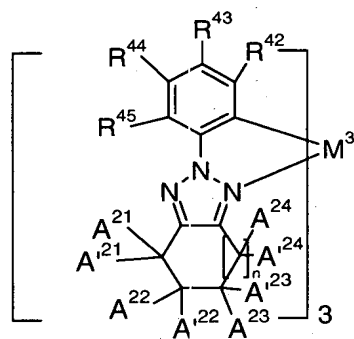
L' é um ligando bidentado como definido na reivindicação 5.

7. Composto de acordo com a reivindicação 1, tendo a estrutura

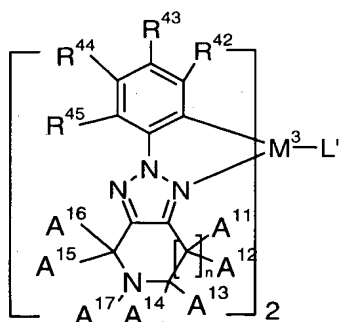
(Va), (Vb), (Vc), (Vd), (Ve), (Vf) ou (Vg):



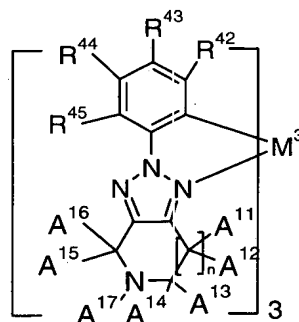
(Va),



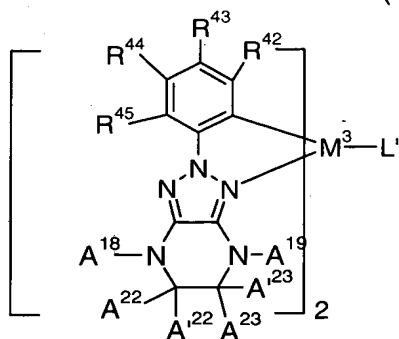
(Vb),



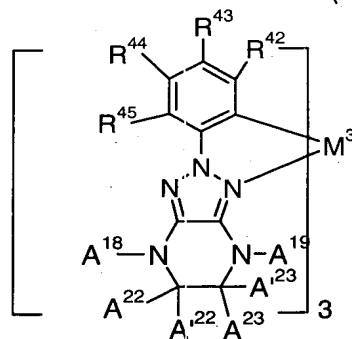
(Vc),



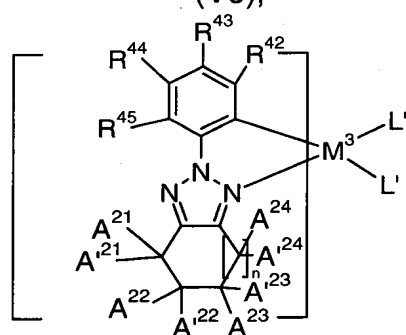
(Vd),



(Ve),



(Vf),



(Vg),

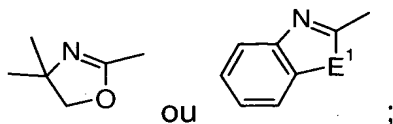
em que

M^3 é Rh, ou Re, especialmente Ir,

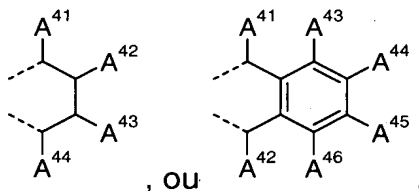
n é 0, 1 ou 2, especialmente 1;

- 5 A^{12} , A^{14} , A^{16} , A^{21} , A^{22} , A^{23} e A^{24} são independentemente uns dos outros hidrogênio, CN, halogênio, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, C_1 -

- 5 C_{24} perfluoralquila, C_6 - C_{18} arila, que é opcionalmente substituída com G; $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$, ou C_2 - C_{10} heteroarila, que é opcionalmente substituída com G; ou C_5 - C_{12} cicloalquila, C_5 - C_{12} cicloalcóxi, C_5 - C_{12} cicloalquiltio, cada um deles sendo opcionalmente substituído com G; especialmente um grupo de fórmula

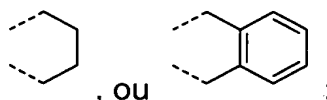


ou 2 radicais adjacentes A^{12} , A^{14} ; ou A^{14} , A^{17} ; ou A^{17} , A^{16} ; ou A^{21} , A^{22} ; ou A^{22} , A^{23} ; ou A^{23} , A^{24} ; ou A^{18} , A^{22} ; ou A^{23} , A^{19} , se ligando a átomos vizinhos, juntos são um grupo de fórmula



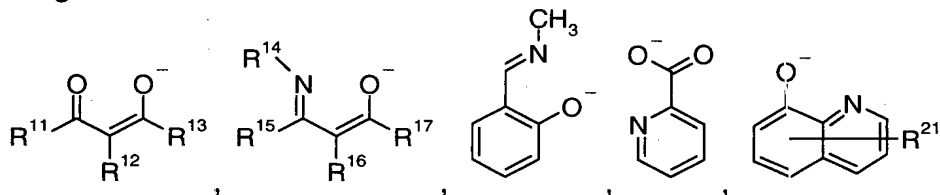
em que

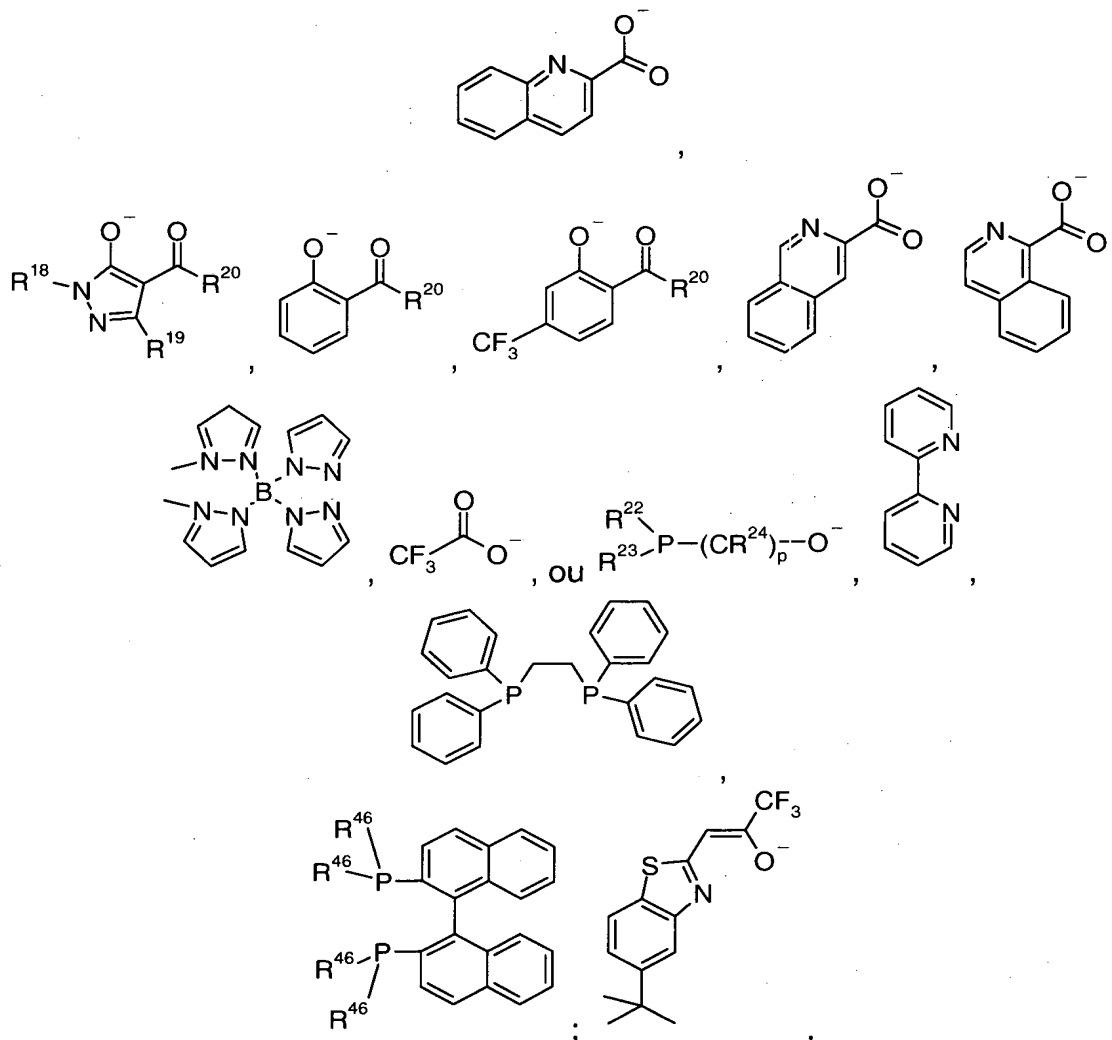
- 10 A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} e A^{47} são independentemente uns dos outros H, halogênio, CN, C_1 - C_{24} alquila, C_1 - C_{24} perfluoralquila, C_1 - C_{24} alcóxi, C_1 - C_{24} alquiltio, C_6 - C_{18} arila, que pode ser opcionalmente substituída com G, $-NR^{25}R^{26}$, $-CONR^{25}R^{26}$, ou $-COOR^{27}$, ou C_2 - C_{10} heteroarila; especialmente



- 15 ao passo que cada um de A^{11} , A^{13} , A^{15} , A^{21} , A^{22} , A^{23} e A^{24} é independentemente hidrogênio ou C_1 - C_{24} alquila; ou 2 radicais adjacentes A^{11} , A^{12} ; A^{13} , A^{14} ; A^{15} , A^{16} ; A^{21} , A^{21} ; A^{22} , A^{22} ; A^{23} , A^{23} ; A^{24} , A^{24} , se ligando ao mesmo átomo de carbono, juntos são $=O$ ou $=NR^{25}$;

L' é um ligando bidentado selecionado de





em que

- R^{11} e R^{15} são independentemente uns dos outros hidrogênio, C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{18} arila, C_2 - C_{10} heteroarila, ou C_1 - C_8 perfluoralquila,
- R^{12} e R^{16} são independentemente uns dos outros hidrogênio, ou C_1 - C_8 alquila, e
- R^{13} e R^{17} são independentemente uns dos outros hidrogênio, C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{18} arila, C_2 - C_{10} heteroarila, C_1 - C_8 perfluoralquila, ou C_1 - C_8 alcóxi, e
- R^{14} é C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{10} arila, ou C_7 - C_{11} aralquila,
- R^{18} é C_6 - C_{10} arila,
- R^{19} é C_1 - C_8 alquila,
- R^{20} é C_1 - C_8 alquila, ou C_6 - C_{10} arila,
- R^{21} é hidrogênio, C_1 - C_8 alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi, que pode ser parcialmente ou

totalmente fluorado,

R^{22} e R^{23} são independentemente uns dos outros $C_n(H+F)_{2n+1}$, ou $C_6(H+F)_5$,

R^{24} pode ser igual ou diferente em cada ocorrência e é selecionado de H, ou $C_n(H+F)_{2n+1}$,

5 p é 2, ou 3

R^{42} é H, F, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_1 - C_4 perfluoralquila,

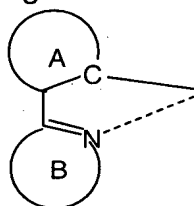
R^{43} é H, F, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_4 perfluoralquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_6 - C_{10} arila,

R^{44} é H, F, C_1 - C_{12} alquila, C_7 - C_{15} fenilalquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_1 - C_4 perfluoralquila,

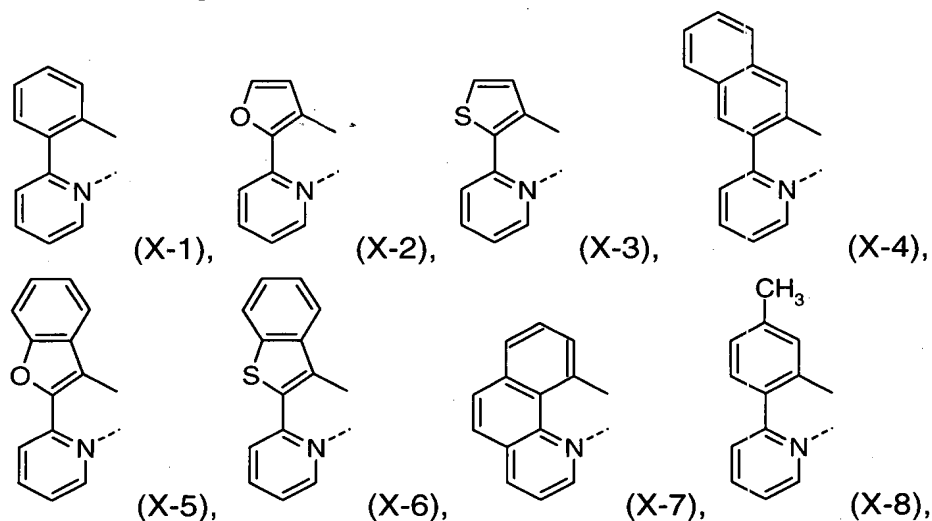
10 R^{45} é H, F, C_1 - C_4 alquila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_1 - C_4 perfluoralquila, e

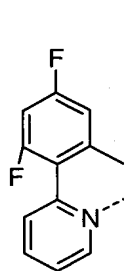
R^{46} é C_1 - C_8 alquila, C_6 - C_{18} arila, C_1 - C_8 alcóxi, ou C_6 - C_{18} arila, que é substituída com C_1 - C_8 alquila,

ou o ligando bidentado L' é um ligando de fórmula

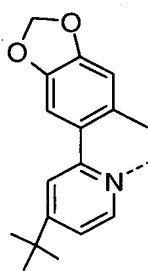


especialmente um ligando bidentado selecionado de

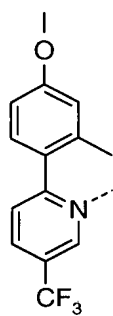




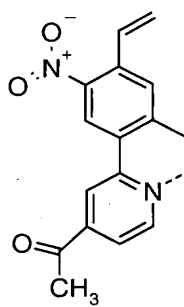
(X-9),



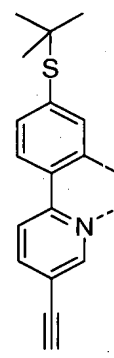
(X-10),



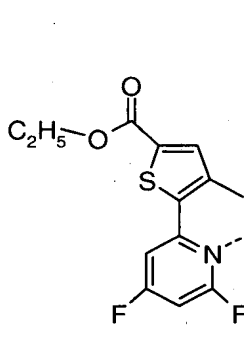
(X-11),



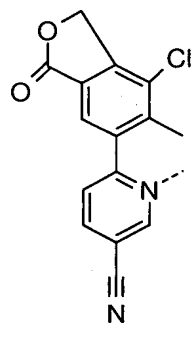
(X-12),



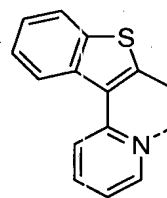
(X-13),



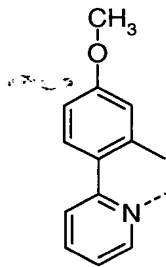
(X-14),



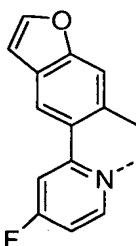
(X-15),



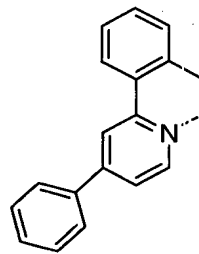
(X-16),



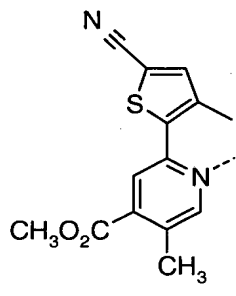
(X-17),



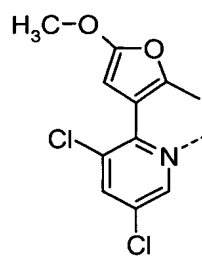
(X-18),



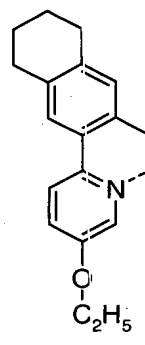
(X-19),



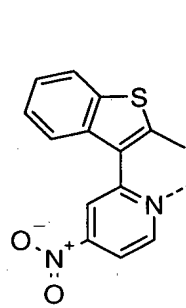
(X-20),



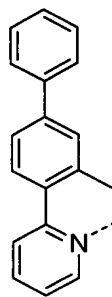
(X-21),



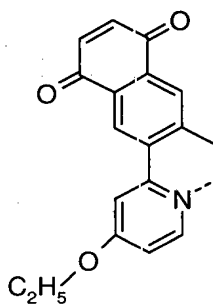
(X-22),



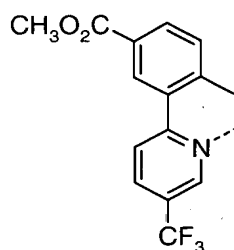
(X-23),



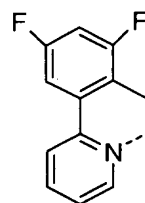
(X-24),



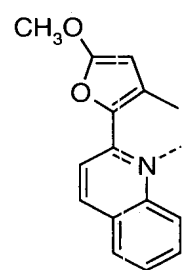
(X-25),



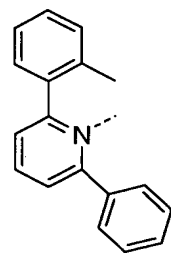
(X-26),



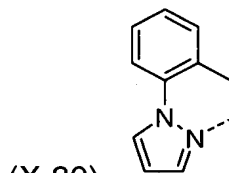
(X-27),



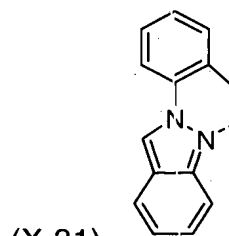
(X-28), ou



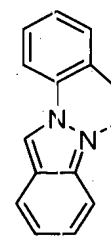
(X-29),



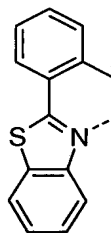
(X-30),



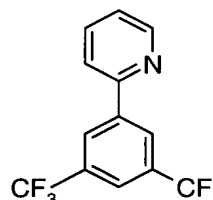
(X-31),



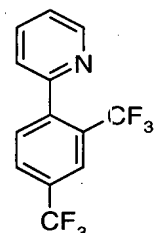
(X-32),



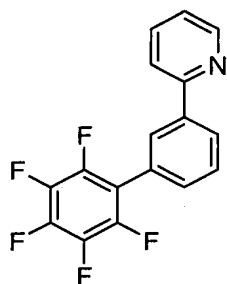
(X-33),



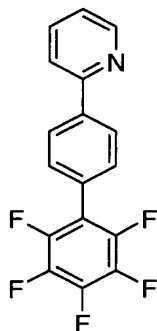
(X-34),



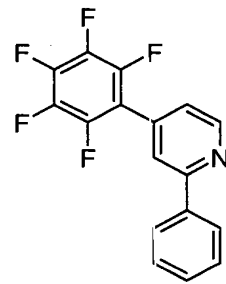
(X-35),



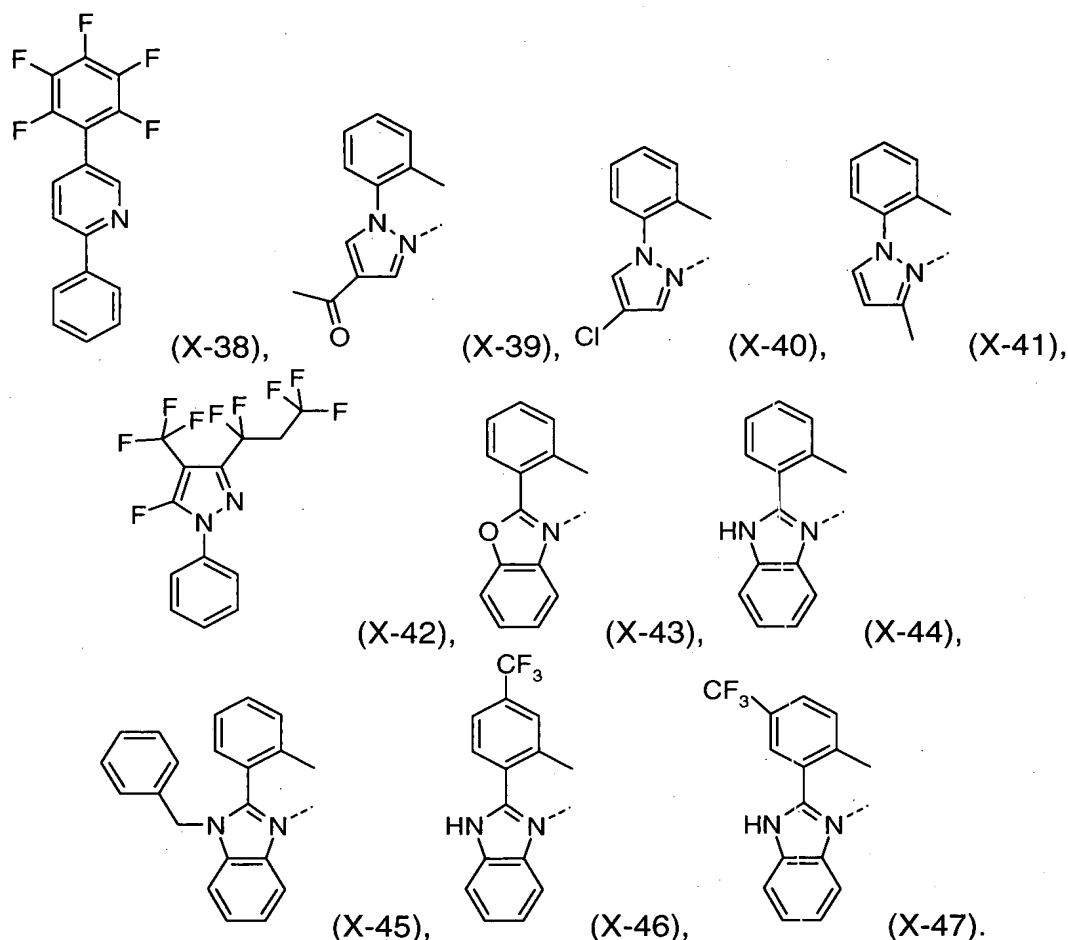
(X-36),



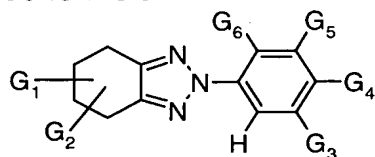
(X-37),



(X-37),



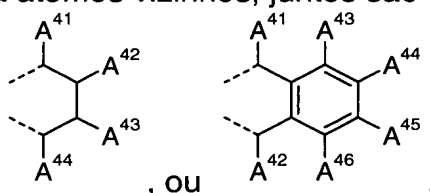
8. Composto de fórmula



em que

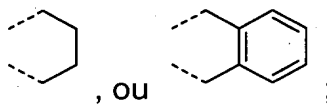
- G_1 e G_2 , independentemente, são hidrogênio, CN, halogênio, C_1 - C_{12} alquila, C_1 - C_{12} haloalquila, C_1 - C_{12} alcóxi, C_1 - C_{12} alquiltio, C_5 - C_{12} cicloalquila, C_5 - C_{12} cicloalcóxi, C_5 - C_{12} cicloalquiltio, C_6 - C_{12} arila, C_2 - C_{10} heteroarila, C_7 - C_{15} arilalquila, C_6 - C_{12} arilóxi, C_6 - C_{12} arilamino;

ou G_1 e G_2 , se ligando a átomos vizinhos, juntos são um grupo de fórmula



em que

A^{41} , A^{42} , A^{43} , A^{44} , A^{45} , A^{46} e A^{47} são independentemente uns dos outros H, halogênio, CN, C_1 - C_{12} alquila, C_1 - C_{12} haloalquila, C_1 - C_{12} alcóxi, C_1 - C_{12} alquiltio, C_6 - C_{12} arila; especialmente



ou G_1 e G_2 , se ligando ao mesmo átomo de carbono, juntos são $=O$ ou $=NR^{25}$ ou $=N-OR^{25}$ ou $=N-OH$; em que R^{25} é C_1 - C_{12} alquila ou ciclohexila;
 5 G_3 , G_4 , G_5 e G_6 são independentemente selecionados de hidrogênio, C_4 - C_{18} alquila, C_1 - C_8 perfluoralquila, flúor; e pelo menos um de G_3 , G_4 , G_5 e G_6 é diferente de hidrogênio.

9. Dispositivo eletrônico orgânico, compreendendo uma camada
 10 emissora em que a camada emissora compreende um composto como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

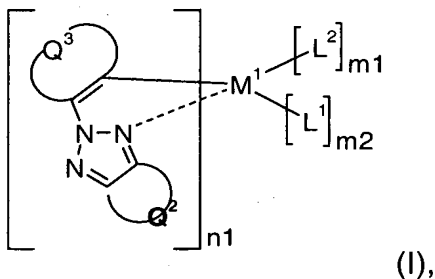
10. Dispositivo de acordo com a reivindicação 9, que compreende ainda uma camada de transporte de orifícios selecionada de polivinilcarbazol, N, N'-difenil-N, N'-bis(3-metilfenil)-[1,1'-bifenila]-4,4'-diamina (TPD),
 15 1,1-bis[(di-4-tolilamino)fenila]ciclohexano (TAPC), N,N'-bis(4-metilfenil)-N,N'-bis(4-etilfenil)-[1,1'-(3,3'-dimetil)bifenila]4,4'-diamina (ETPD), tetrakis-(3-metilfenil)-N,N,N',N'-2,5-fenilenodiamina (PDA), α -fenila-4-N,N-difenilaminoestireno (TPS), p- (dietilamino)benzaldeídodifenilhidrazona (DEH), trifenilamina (TPA), bis[4-(N,N-dietilamino)-2-metilfenil](4-metilfenil)metano (MPMP),
 20 1-fenila-3-[p-(dietilamino)estiril]-5-[p-(dietilamino)fenila]pirazolina (PPR ou DEASP), 1,2-trans-bis (9H-carbazol-9-il)ciclobutano (DCZB), N,N,N',N'-tetrakis (4-metilfenil)-(1,1'-bifenila)-4,4'-diamina (TTB), compostos porfirínicos, e combinações dos mesmos.

11. Uso de um composto como definido em qualquer uma das
 25 reivindicações 1 a 8, em um dispositivo eletrônico, especialmente um diodo emissor de luz orgânico (OLED), como indicador sensível a oxigênio, como indicador fosforescente em um bioensaio, ou como catalisador.

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPLEXOS METÁLICOS ELETROLUMINESCENTES COM TRIAZÓIS**".

A presente invenção descreve complexos metálicos eletroluminescentes com triazóis da fórmula



em que n_1 é um inteiro de 1 a 3,

m_1 e m_2 são cada um inteiro 0, 1 ou 2,

M^1 é um metal com um peso atômico maior que 40,

L^1 é um ligando monodentado ou um ligando bidentado,

10 L^2 é um ligando monodentado,

Q^2 representa um grupo de ponte orgânico completando, junto com os átomos de carbono de ligação do anel triazol, um anel não aromático, anelado, carbocíclico ou heterocíclico, que pode ser opcionalmente substituído, Q^3 representa um grupo formador de um anel aromático ou heteroaromático

15 condensado, que pode ser opcionalmente substituído,

assim como novos intermediários para a preparação desses complexos, dispositivos eletrônicos compreendendo os complexos metálicos e seu uso em dispositivos eletrônicos, especialmente diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), como indicadores sensíveis a oxigênio, como indicadores fosforescentes em bioensaios, e como catalisadores.

20