



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년07월25일
(11) 등록번호 10-1642030
(24) 등록일자 2016년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/00 (2006.01) C07F 19/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/54 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7010776
(22) 출원일자(국제) 2008년10월17일
심사청구일자 2013년10월16일
(85) 번역문제출일자 2010년05월17일
(65) 공개번호 10-2010-0074285
(43) 공개일자 2010년07월01일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/064074
(87) 국제공개번호 WO 2009/050290
국제공개일자 2009년04월23일
(30) 우선권주장
07118677.9 2007년10월17일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
W02007088093 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)
(72) 발명자
몰트 올리버
독일 69493 히르쉬베르크 탈슈트라쎄 1아
레나르츠 크리스티안
독일 67105 쉬퍼슈타트 한스-푸르만-슈트라쎄 24
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 가교된 카르벤 리간드를 포함하는 전이 금속 착물 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 가교된 고리금속화 카르벤 착물, 상기 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 제조 방법, 유기 발광 다이오드에서 상기 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도, 본 발명의 1 이상의 가교된 고리금속화 카르벤 착물을 포함하는 유기 발광 다이오드, 본 발명의 1 이상의 가교된 고리금속화 카르벤 착물을 포함하는 발광층, 1 이상의 본 발명 발광층을 포함하는 유기 발광 다이오드 및 1 이상의 본 발명 유기 발광 다이오드를 포함하는 소자에 관한 것이다.

(72) 발명자

폭스 에벨린

독일 68199 만하임 발트호른슈트라쎄 17

칼레 클라우스

독일 67069 루트빅샤펜 임 친키히 132

랑어 니콜레

독일 64646 험펜하임 레벤슈트라쎄 20

쉴트네히트 크리스티안

독일 68305 만하임 빈켈백 52

루돌프 옌스

독일 67547 보름스 빌헬름-로이히너-슈트라쎄 2

바겐블라스트 게르하르트

독일 67157 바헨하임 암 유테나커 8

와타나베 소이치

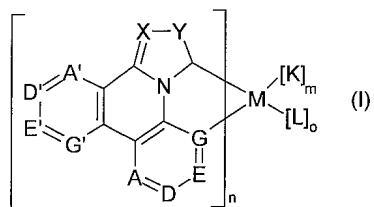
독일 68161 만하임 34 에스6

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 고리금속화 카르벤 착물:



상기 식에서 기호는 각각 다음과 같이 정의된다:

M은 Ir(III);

K는 하전되지 않은 한자리 또는 두자리 리간드이며;

L은 1가 음이온성 또는 2가 음이온성 리간드이고;

X는 N이며;

Y는 S 또는 O이고;

A, D, G, E, A', D', G' 및 E'는 각각 CH이고;

n은 카르벤 리간드의 수로서 1 이상이며, n > 1일 경우, 화학식 I의 착물 중의 카르벤 리간드는 동일하거나 상이할 수 있고;

m은 리간드 K의 수로서 0 또는 1 이상일 수 있으며, m > 1일 경우, 리간드 K는 동일하거나 상이할 수 있고;

o는 리간드 L의 수로서, 0 또는 1 이상일 수 있으며, o > 1일 경우, 리간드 L은 동일하거나 상이할 수 있고;

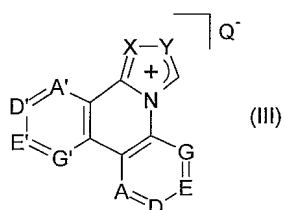
여기서, n + m + o의 합은 리간드 L 및 K의 자리수 및 또한 n이 1 이상인 조건에서 리간드 L의 전하에 따라 달라진다.

청구항 2

제1항에 있어서, n은 3이며, m, o 각각은 0인 것인 카르벤 착물.

청구항 3

하기 화학식 III의 1 이상의 리간드 전구체와 1 이상의 하기 금속 M을 포함하는 금속 착물의 반응을 포함하는 제1항 또는 제2항의 카르벤 착물의 제조 방법:



[상기 식 중,

Q⁻는 1가 음이온성 짝이온이고;

추가 기호는 각각 하기 정의된다:

X는 N이고;
Y는 S 또는 O이며;
A, D, G, E, A', D', G' 및 E'은 각각 CH이고;
M은 Ir이다.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 따른 카르벤 착물을 1 이상 포함하는 유기 발광 다이오드.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 따른 카르벤 착물을 1 이상 포함하는 발광층.

청구항 6

제4항의 유기 발광 다이오드를 1 이상 포함하는, 고정식 영상 표시 장치, 이동식 영상 표시 장치 및 조명 수단으로 구성된 군에서 선택되는 소자.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

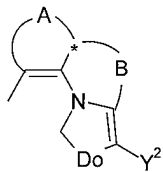
기술 분야

[0001] 본 발명은 가교된 고리금속화 카르벤 착물, 상기 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 제조 방법, 유기 발광 다이오드에서 상기 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도, 본 발명의 1 이상의 가교된 고리금속화 카르벤 착물을 포함하는 유기 발광 다이오드, 본 발명의 1 이상의 가교된 고리금속화 카르벤 착물을 포함하는 발광층, 1 이상의 본 발명 발광층을 포함하는 유기 발광 다이오드 및 1 이상의 본 발명 유기 발광 다이오드를 포함하는 소자에

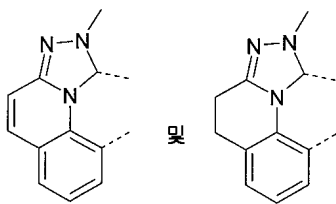
관한 것이다.

배경 기술

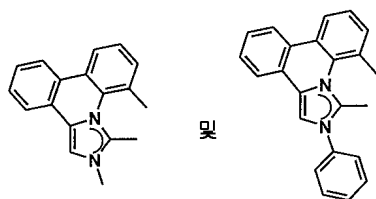
- [0002] 유기 발광 다이오드(OLED)는 전류에 의하여 여기될 때 빛을 방출하는 재료의 특성을 이용한다. OLED는 특히 평면 영상 표시 장치의 제조를 위한 액정 디스플레이 및 음극선관에 대한 대체물로서 주목된다. 매우 콤팩트한 디자인 및 본래 낮은 전력 소모로 인하여, OLED를 포함하는 소자는 특히 이동식 제품에, 예컨대 휴대폰, 노트북 컴퓨터 등에서의 사용에 적당하다.
- [0003] OLED가 작동하는 방식의 기본적인 원리 및 OLED의 적당한 어셈블리(층)은 예컨대 WO 2005/113704호 및 여기에 인용된 문헌에 개시된다.
- [0004] 전류에 의한 여기서 발광하는 다수의 재료가 선행 기술에서 이미 제안되었다.
- [0005] WO 2005/019373호는 OLED에서 1 이상의 카르벤 리간드를 포함하는 비하전된 전이 금속 착물의 용도를 처음으로 개시한다. WO 2005/019373호에 따르면, 이들 전이 금속 착물은 OLED의 임의의 층에 사용될 수 있으며, 리간드 구조 및 중심 금속은 전이 금속 착물의 소정 특성에 따른 조절을 위해 달라질 수 있다. 예컨대, OLED의 전자 차단층, 엑시톤 차단층, 정공 차단층 또는 발광층에서의 전이 금속 착물의 사용이 가능하며, OLED에서 에미터 분자로서 전이 금속 착물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0006] WO 2006/056418호는 비하전된 전이 금속-카르벤 착물의 용도를 개시하며, 여기서 사용되는 카르벤 리간드는 가교된 카르벤 리간드이다. 적당한 가교된 카르벤 리간드는 이하의 화학식을 가진다:



- [0007]
- [0008] 상기 식에서, *는 n-결합 비닐 탄소 원자에 대한 알파 위치에서 가교 A의 탄소 원자 또는 적합한 헤테로 원자를 나타내고, B는 알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼(Y^1) 및 화학 단일 결합, $C(Y^4)_2$, $C(O)$, O , S , $S(O)$, SO_2 또는 NY^5 로 이루어진 가교를 나타낸다.
- [0009] WO 2005/113704호는 OLED에서의 사용을 위한 카르벤-금속 착물에 관한 것이다. 언급된 다수의 적당한 카르벤 리간드 중에서, 하기 두 가교된 리간드가 언급된다:



- [0010]
- [0011] 우선일이 먼저이지만 본 출원의 우선일에 공개되지 않았던 출원 PCT/EP2007/053262호는 카르벤 리간드 및 복소환식 비카르벤 리간드를 모두 포함하는 이중리간드 카르벤 착물을 개시한다. 카르벤 착물은 카르벤 리간드에 의하여 가교될 수 있고 언급된 가교된 카르벤 리간드는 하기 화학식의 것들을 포함한다.



- [0012]
- [0013] WO 2007/095118호는 고리금속화된 이미다조[1,2-f]페난트리딘 및 디이미다조[1,2-a:1',2'-c]퀴나졸린 리간드의

금속 착물 및 또한 등전자수의 벤조융합된 이의 유사체에 관한 것이다. WO 2007/095118에 따르면, 연장된 수명을 갖는 청색-인광성 OLED가 제공된다.

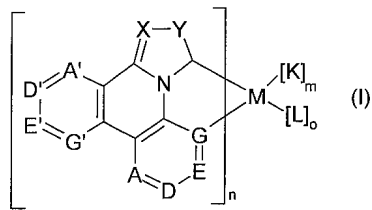
[0014] OLED에서, 특히 발광 물질로서 사용하기 적당한 가교된 카르벤 착물이 이미 공지되어 있으나, 공업적으로 사용될 수 있는 더 안정하고 및/또는 더 효율적인 화합물의 제공이 요망된다.

[0015] 본 출원의 내용에서, 전계발광성은 전계형광성 및 전계인광성을 모두 의미하는 것으로 이해된다.

발명의 내용

[0016] 따라서, 본 출원의 목적은 OLED에 사용하기 적당한 가교된 카르벤 착물을 제공하는 것이다. 특히, 공지된 전이 금속 착물에 비하여 개선된 적절한 스펙트럼, 예컨대 개선된 효율 및/또는 개선된 수명 안정성을 보이는 전이 금속 착물을 제공하는 것이 바람직하다.

[0017] 이 목적은 하기 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 제공으로 달성된다:



[0018]

상기 식에서 기호는 각각 다음과 같이 정의된다

[0019]

[0020] M은 적절한 금속 원자에 가능한 임의의 산화 상태에서 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, 란탄 계열 및 IIIA족의 금속; 더 특히 바람직하게는 Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Ru, Pd 및 Pt, Cu, Au, Ce, Tb, Eu, 더욱 특히 바람직하게는 Os, Ru, Rh, Ir 및 Pt, 매우 특히 바람직하게는 Ir, Os 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 금속 원자이고;

[0021] K는 하전되지 않은 한자리 또는 두자리 리간드이며;

[0022] L은 한자리 또는 두자리일 수 있는 1가 음이온성 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드 이고;

[0023] X는 CH, CR¹ 또는 N이며;

[0024] Y는 S, O, PR² 또는 SiR₂²이고;

[0025] A, D, G, E, A', D', G' 및 E'는 각각 독립적으로 CH, CR³ 또는 N이며;

[0026] R¹, R², R³은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀-알킬, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀-시클로알킬, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀-시클로알케닐, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀-알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀-알키닐, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀-아릴, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 또는 C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₃₀-아릴옥시, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₃₀-아릴티오, SiR⁴R⁵R⁶, 할로젠 라디칼, 할로젠화 C₁-C₂₀-알킬 라디칼, 카르보닐(-CO(R⁴)), 카르보닐티오(-C=O(SR⁴)), 카르보닐옥시(-C=O(OR⁴)), 옥시카르보닐(-OC=O(R⁴)), 티오키아르보닐(-SC=O(R⁴)), 아미노(-NR⁴R⁵), OH, 유사할로젠 라디칼, 아미도(-C=O(NR⁴R⁵)), -NR⁴C=O(R⁵), 포스포네이트(-P(O)(OR⁴)₂), 포스페이트(-OP(O)(OR⁴)₂), 포스핀(-PR⁴R⁵), 포스핀 옥시드(-P(O)R⁴R⁵), 설페이트(-OS(O)₂R⁴), 설폭시드(-S(O)R⁴), 설포네이트(-S(O)₂R⁴), 설포닐(-S(O)₂R⁴), 설포아미드(-S(O)₂NR⁴R⁵), NO₂, 보론산 에스테르(-B(OR⁴)₂), 이미노(-C=NR⁴R⁵), 보란 라디칼, 주석산염 라디칼, 히드라진 라디칼, 히드라존

라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 비닐기, 설폭시민, 알란, 게르만, 보록신 및 보라진으로 구성된 군에서 선택되는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기이거나;

- [0027] 또는
- [0028] R^1 및 R^2 는 이들 라디칼이 X-Y기와 함께 5~8원 고리를 형성하도록 함께 3~6개의 원자를 포함하는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된 가교를 형성하거나;
- [0029] 또는
- [0030] 두 인접 R^3 라디칼은 이것이 A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' 부분 중 하나와 함께 5~8원 고리를 형성하도록 함께 3~6개의 원자를 포함하는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된 가교를 형성하거나;
- [0031] 또는
- [0032] G' 및 A 위치에서 R^3 라디칼은 이것이 -G'-C-C-A- 부분과 함께 5~8원 고리를 형성하도록 함께 1~4개의 원자를 포함하는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된 가교를 형성하며;
- [0033] R^4 , R^5 , R^6 은 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} -알킬 또는 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} -아릴 또는 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴이고;
- [0034] n은 카르벤 리간드의 수로서 1 이상이며, n > 1일 경우, 화학식 I의 착물에서 카르벤 리간드는 동일하거나 상이할 수 있고;
- [0035] m은 리간드 K의 수로서 0 또는 1 이상이며, m > 1일 경우, 리간드 K는 동일하거나 상이할 수 있고;
- [0036] o는 리간드 L의 수로서, 0 또는 1 이상이며, o > 1일 경우, 리간드 L은 동일하거나 상이할 수 있고;
- [0037] 여기서, n + m + o의 합은 사용되는 금속 원자의 산화 상태와 배위수 및 리간드 L 및 K의 자리수 및 또한 n이 1 이상인 조건에서 리간드 L의 전하에 따라 달라진다.
- [0038] 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물은 카르벤 리간드(들)의 가교를 갖고 Y 위치에서 S, O, PR^2 및 SiR^2_2 에서 선택된 기를 갖는다. 본 발명의 가교된 카르벤 착물은 양호한 안정성을 가지며 화학식 I의 본 발명 카르벤 착물에 의하면 개선된 특성 스펙트럼, 예컨대 개선된 효율 및/또는 개선된 수명을 갖는 OLED가 얻어질 수 있다.
- [0039] 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} -알킬은 1~20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. C_1 -내지 C_{10} -알킬 라디칼이 바람직하고, C_1 -내지 C_6 -알킬 라디칼이 특히 바람직하다. 알킬 라디칼은 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. 또한, 알킬 라디칼은 C_1 - C_{20} -알킬, C_1 - C_{20} -알콕시, 할로젠, 바람직하게는 F, C_1 - C_{20} -할로알킬, 예컨대 CF_3 및 치환 또는 비치환될 수 있는 C_6 - C_{30} -아릴로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 적당한 아릴 치환기 및 적당한 알콕시 및 할로젠 치환기는 이하에 개시된다. 적당한 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 및 옥틸, 및 또한 C_1 - C_{20} -알킬, C_1 - C_{20} -할로알킬, C_6 - C_{30} -아릴, C_1 - C_{20} -알콕시 및/또는 할로젠, 특히 F, 예컨대 CF_3 로 치환된 언급된 알킬기의 유도체이다. 이것은 또한 언급된 라디칼의 n-이성질체 및 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸, sec-부틸, tert-부틸, 네오펜틸, 3,3-디메틸부틸, 3-에틸헥실 등과 같은 분지형 이성질체를 포함한다. 바람직한 알킬기는 메틸, 에틸, 이소프로필, tert-부틸 및 CF_3 이다.
- [0040] 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{20} -시클로알킬은 기본 골격(고리)에 5~20, 바람직하게는 5~10, 더 바람직하게는 5~8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알킬기를 의미하는 것으로 이해된다. 적당한 치환기는 알킬기에 대해 언급된 치환기이다. 알킬기에 대하여 상기 언급한 라디칼로 치환 또는 비치환될 수 있는 적당한 시클로알킬기의 예는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐 및 시클로데실이다. 적절할 경우, 데칼리닐, 노르보르닐, 보르나닐 또는 아다만틸과 같은 다환식 고리계일 수 있다.
- [0041] 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{20} -시클로알케닐은 기본 골격(고리)에 5~20, 바람직하게는 5~10, 더 바람직하게는 5~8개의 탄소 원자를 갖는 시클로알케닐기를 의미하는 것으로 이해된다. 적당한 치환기는 알킬기에 대해 언급된 치환기이다. 시클로알케닐은 시클로알케닐 고리 내에 하나의 이중 결합을 갖거나 또는 - 고리 크기에 따라 - 하

나 초과의 이중 결합을 가질 수 있다. 이중 결합은 공액 또는 비공액될 수 있다. 시클로알케닐기는 바람직하게는 시클로알케닐 고리 내에 하나의 이중 결합을 가진다. 알킬기에 대하여 상기 언급한 라디칼로 치환 또는 비치환될 수 있는 적당한 시클로알케닐기의 예는 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로헵테닐, 시클로옥테닐, 시클로노네닐 및 시클로데세닐이다. 적절할 경우, 이들은 또한 다환식 고리계일 수 있으며, 이 경우 고리 중 하나 이상은 시클로알케닐 고리이다.

[0042] 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬은 5~30, 바람직하게는 5~10, 더 바람직하게는 5~8개의 고리 원자를 갖는 헤테로시클로알킬기를 의미하는 것으로 이해되며, 헤테로시클로알킬 기본 골격 중의 1 이상의 탄소 원자는 헤테로원자로 치환된다. 바람직한 헤테로원자는 N, O 및 S이다. 적당한 치환기는 알킬기에 대해 언급된 치환기이다. 알킬기에 대하여 상기 언급한 라디칼로 치환 또는 비치환될 수 있는 적당한 헤테로시클로알킬기의 예는 이하의 복소환에서 유도된 라디칼이다: 피롤리딘, 티올란, 테트라히드로푸란, 1,2-옥사티올란, 옥사졸리딘, 피페리딘, 티안, 옥산, 디옥산, 1,3-디티안, 모르폴린, 피페라진. 적절할 경우, 이들은 또한 다환식 고리계일 수 있다.

[0043] 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알케닐은 5~30, 바람직하게는 5~10, 더 바람직하게는 5~8개의 고리 원자를 갖는 헤테로시클로알케닐기를 의미하는 것으로 이해되며, 헤테로시클로알케닐 기본 골격 중의 1 이상의 탄소 원자는 헤테로원자로 치환되고 1 이상의 이중 결합은 헤테로시클로알케닐 기본 골격 중에 존재한다. 헤테로시클로알케닐기는 헤테로시클로알케닐 고리 내에 하나의 이중 결합을 갖거나 또는 - 고리 크기에 따라 - 하나 초과와 이중 결합을 가질 수 있다. 이중 결합은 공액 또는 비공액될 수 있다. 헤테로시클로알케닐기는 바람직하게는 헤테로시클로알케닐 고리 내에 하나의 이중 결합을 가진다. 바람직한 헤테로원자는 N, O 및 S이다. 적당한 치환기는 알킬기에 대해 언급된 치환기이다.

[0044] 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} -알케닐은 2~20개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. C_2 - 내지 C_{10} -알케닐 라디칼이 바람직하고, C_2 - 내지 C_6 -알케닐 라디칼이 특히 바람직하다. 알케닐 라디칼은 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. 또한, 알케닐 라디칼은 알킬 라디칼에 대하여 언급된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 알케닐 라디칼은 - 사슬 길이에 따라 - 하나 이상의 이중 결합을 가질 수 있으며, 이 경우 이중 결합은 서로 공액되거나 서로 분리될 수 있다. 적당한 알케닐기의 예는 상기 언급된 라디칼 중의 임의의 위치에 이중 결합이 존재할 수 있는 경우 에테닐, 프로페닐, 부테닐, 펜테닐, 헥세닐, 헵테닐 및 옥테닐 및 또한 C_1-C_{20} -알킬, C_1-C_{20} -할로알킬, C_6-C_{30} -아릴, C_1-C_{20} -알콕시 및/또는 할로젠, 특히 F로 치환된 언급된 알케닐기의 유도체이다.

[0045] 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} -알킬닐은 2~20개의 탄소 원자를 갖는 알킬닐 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. C_2 - 내지 C_{10} -알킬닐 라디칼이 바람직하고, C_2 - 내지 C_6 -알킬닐 라디칼이 특히 바람직하다. 알킬닐 라디칼은 직쇄형 또는 분지형일 수 있다. 또한, 알킬닐 라디칼은 알킬 라디칼에 대하여 언급된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있다. 알킬닐 라디칼은 - 사슬 길이에 따라 - 하나 이상의 삼중 결합을 가질 수 있으며, 이 경우 삼중 결합은 서로 공액되거나 서로 분리될 수 있다. 적당한 알킬닐기의 예는 상기 언급된 라디칼 중의 임의의 위치에 삼중 결합이 존재할 수 있는 경우 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐 및 옥티닐 및 또한 C_1-C_{20} -알킬, C_1-C_{20} -할로알킬, C_6-C_{30} -아릴, C_1-C_{20} -알콕시 및/또는 할로젠, 특히 F로 치환된 언급된 알킬닐기의 유도체이다.

[0046] 적당한 C_1-C_{20} -알콕시 및 C_1-C_{20} -알킬티오기는 상응하여 언급된 C_1-C_{20} -알킬 라디칼로부터 유도된다. 여기서 예는 OCH_3 , OC_2H_5 , OC_3H_7 , OC_4H_9 및 OC_8H_{17} , 및 SCH_3 , SC_2H_5 , SC_3H_7 , SC_4H_9 및 SC_8H_{17} 을 포함한다. C_3H_7 , C_4H_9 및 C_8H_{17} 은 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸 및 2-에틸헥실과 같은 n-이성질체 및 분지형 이성질체를 모두 포함한다. 특히 바람직한 알콕시 또는 알킬티오 기는 메톡시, 에톡시, n-옥틸옥시, 2-에틸헥실옥시 및 SCH_3 이다.

[0047] 본 출원의 상황에서 적당한 할로젠 라디칼 또는 할로젠 치환기는 불소, 염소, 브롬 및 요오드, 바람직하게는 불소, 염소 및 브롬, 더 바람직하게는 불소 및 염소, 가장 바람직하게는 불소이다.

[0048] 본 출원의 상황에서 적당한 유사할로젠 라디칼은 CN, SCN, OCN, N_3 및 SeCN, 바람직하게는 CN 및 SCN이다. 매우 특히 바람직하게는 CN이다.

[0049] C_6-C_{30} -아릴은 본 발명에서 단환식, 이환식 또는 삼환식 방향족에서 유도되고 임의의 고리 헤테로원자를 포함하

지 않는 라디칼을 의미한다. 계가 단환식 계가 아닌 경우, 특정 형태가 공지되고 안정한 경우, 포화 형태(피히드로 형태) 또는 부분 불포화 형태(예컨대 디히드로 형태 또는 테트라히드로 형태)도 또한 용어 "아릴"에서 제2 고리에 가능하다. 이것은 본 발명에서 용어 "아릴"이 예를 들면 3개의 라디칼 중 2개 또는 전부가 방향족인 이환식 또는 삼환식 라디칼 및 또한 오직 1개의 고리가 방향족인 이환식 또는 삼환식 라디칼 및 2개의 고리가 방향족인 삼환식 라디칼을 포함함을 의미한다. 아릴의 예는 페닐, 나프틸, 인다닐, 1,2-디히드로나프테닐, 1,4-디히드로나프테닐, 인테닐, 안트라세닐, 페난트레닐 또는 1,2,3,4-테트라히드로나프틸이다. C₆-C₁₀-아릴 라디칼, 예컨대 페닐 또는 나프틸이 특히 바람직하고, C₆-아릴 라디칼, 예컨대 페닐이 매우 특히 바람직하다.

[0050] C₆-C₃₀-아릴 라디칼은 하나 이상의 추가의 라디칼로 치환 또는 비치환될 수 있다. 적당한 추가의 라디칼은 C₁-C₂₀-알킬, C₆-C₃₀-아릴 또는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기로 구성된 군에서 선택되며, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 적당한 치환기는 이하에 개시된다. C₆-C₃₀-아릴 라디칼은 바람직하게는 하나 이상의 C₁-C₂₀-알킬기, C₁-C₂₀-알콕시기, CN, CF₃, F 또는 아미노기(NR⁴R⁵ 여기서 적당한 R⁴ 및 R⁵ 라디칼은 상기 개시됨)로 치환 또는 비치환된다. 추가의 바람직한 치환기는 C₆-C₃₀-아릴 라디칼은 화학식 I의 화합물의 최종 용도에 따라 달라지며 이하에 개시된다.

[0051] 적당한 C₆-C₃₀-아릴옥시, C₆-C₃₀-아릴티오 라디칼은 상응하게 상기 언급된 C₆-C₃₀-아릴 라디칼로부터 유도된다. 페녹시 및 페닐티오가 특히 바람직하다.

[0052] 5~30개의 고리 원자를 갖는 비치환 또는 치환 헤테로아릴은 상기 언급된 아릴에서 부분적으로 유도될 수 있고 아릴 기본 골격 내의 1 이상의 탄소 원자가 헤테로원자로 대체된 단환식, 이환식 또는 삼환식 헤테로방향족을 의미하는 것으로 이해된다. 바람직한 헤테로원자는 N, O 또는 S이다. 더 바람직하게는, 헤테로아릴 라디칼은 5~13개의 고리 원자를 가진다. 특히 바람직하게는, 헤테로아릴 라디칼의 기본 골격은 피리딘 및 티오펜, 피롤, 이미다졸, 티아졸, 옥사졸 또는 푸란과 같은 5원 헤테로방향족과 같은 계로부터 선택된다. 이들 기본 골격은 임의로 하나 또는 두 6원 방향족 라디칼에 융합될 수 있다. 적당한 융합 헤테로방향족은 카르바졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조푸릴, 벤조티아졸, 벤조사졸, 디벤조푸릴 또는 디벤조티오펜이다.

[0053] 기본 골격은 하나, 하나 초과 또는 모든 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있으며 적당한 치환기는 C₆-C₃₀-아릴의 정의 하에 이미 언급된 것과 동일하다. 그러나, 헤테로아릴 라디칼은 바람직하게는 비치환된다. 적당한 헤테로아릴 라디칼은 예컨대, 피리딘-2-일, 피리딘-3-일, 피리딘-4-일, 티오펜-2-일, 티오펜-3-일, 피롤-2-일, 피롤-3-일, 푸란-2-일, 푸란-3-일, 티아졸-2-일, 옥사졸-2-일 및 이미다졸-2-일, 해당 벤조융합 라디칼, 특히 카르바졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤조푸릴, 벤조티아졸, 벤조사졸, 디벤조푸릴 또는 디벤조티오펜이다.

[0054] 본 출원의 상황에서, 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기는 이하의 기를 의미하는 것으로 이해된다:

[0055] C₁-C₂₀-알콕시, C₅-C₃₀-아릴옥시, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₃₀-아릴티오, SiR⁴R⁵R⁶, 할로젠 라디칼, 할로젠화 C₁-C₂₀-알킬 라디칼, 카르보닐(-CO(R⁴)), 카르보닐티오(-C=O(SR⁴)), 카르보닐옥시(-C=O(OR⁴)), 옥시카르보닐(-OC=O(R⁴)), 티오키카르보닐(-SC=O(R⁴)), 아미노(-NR⁴R⁵), OH, 유사할로젠 라디칼, 아미도(-C=O(NR⁴R⁵)), -NR⁴C=O(R⁵), 포스포네이트(-P(O)(OR⁴)₂), 포스페이트(-OP(O)(OR⁴)₂), 포스핀(-PR⁴R⁵), 포스핀 옥시드(-P(O)R⁴R⁵), 설페이트(-OS(O)₂OR⁴), 설펡시드(-S(O)R⁴), 설펡네이트(-S(O)₂OR⁴), 설펡닐(-S(O)₂R⁴), 설펡아미드(-S(O)₂NR⁴R⁵), NO₂, 보론산 에스테르(-OB(OR⁴)₂), 이미노(-C=NR⁴R⁵), 보란 라디칼, 주석산염 라디칼, 히드라진 라디칼, 히드라존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 비닐기, 설펡시민, 알란, 게르만, 보록신 및 보라진.

[0056] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 바람직한 치환기는 이하로 구성된 군에서 선택된다:

[0057] C₁-C₂₀-알콕시, 바람직하게는 C₁-C₆-알콕시, 더 바람직하게는 에톡시 또는 메톡시; C₆-C₃₀-아릴옥시, 바람직하게는 C₆-C₁₀-아릴옥시, 더 바람직하게는 페닐옥시; SiR⁴R⁵R⁶(여기서, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 바람직하게는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬 또는 치환 또는 비치환된 페닐이고, 적당한 치환기는 상기 개시됨); 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 더 바람직하게는 F 또는 Cl, 가장 바람직하게는 F, 할로젠화 C₁-C₂₀-알킬 라디칼, 바람직

하계는 할로젠화 C_1-C_6 -알킬 라디칼, 가장 바람직하게는 불화 C_1-C_6 -알킬 라디칼, 예컨대 CF_3 , CH_2F , CHF_2 또는 C_2F_5 ; 아미노, 바람직하게는 디메틸아미노, 디에틸아미노 또는 디페닐아미노; OH, 유사할로젠 라디칼, 바람직하게는 CN, SCN 또는 OCN, 더 바람직하게는 CN, $-C(O)OC_1-C_4$ -알킬, 바람직하게는 $-C(O)OMe$, $P(O)R_2$, 바람직하게는 $P(O)Ph_2$ 및 SO_2R_2 , 바람직하게는 SO_2Ph .

[0058] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 매우 특히 바람직한 치환기는 메톡시, 페닐옥시, 할로젠화 C_1-C_4 -알킬, 바람직하게는 CF_3 , CH_2F , CHF_2 , C_2F_5 , 할로젠, 바람직하게는 F, CN, $SiR^4R^5R^6$ (여기서, R^4 , R^5 및 R^6 라디칼은 이미 개시됨), 디페닐아미노, $-C(O)OC_1-C_4$ -알킬, 바람직하게는 $-C(O)OMe$, $P(O)Ph_2$ 및 SO_2Ph 로 구성된 군에서 선택된다.

[0059] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 상기 언급된 기는 상기 언급된 것들 중에서 추가의 라디칼 및 기가 또한 공여체 또는 수용체 작용을 가질 수 있다는 가능성을 배제하려는 의도는 아니다. 예컨대, 상기 언급된 헤테로아릴 라디칼도 마찬가지로 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 기이고, C_1-C_{20} -알킬 라디칼은 공여체 작용을 갖는 기이다.

[0060] 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 상기 언급된 기에서 언급된 R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 상기에서 이미 정의된 바와 같다. 즉, R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로:

[0061] 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} -알킬 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} -아릴 또는 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 상기 개시된 적당하고 바람직한 알킬 및 아릴 라디칼이다. 더 바람직하게는, R^4 , R^5 및 R^6 라디칼은 각각 C_1-C_6 -알킬, 예컨대 메틸, 에틸, i-프로필 또는 tert-부틸, 또는 페닐 또는 피리딜이다.

[0062] 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물에서 금속 원자 M은 적절한 금속 원자에 가능한 임의의 산화 상태에서 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, 란탄 계열 및 IIIA족의 금속; 바람직하게는 Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Ru, Pd 및 Pt, Cu, Au, Ce, Tb, Eu, 더 바람직하게는 Os, Ru, Rh, Ir 및 Pt, 가장 바람직하게는 Ir, Os 및 Pt로 구성된 군에서 선택된다.

[0063] 더 바람직하게는, 금속 M은 Ir, Os 및 Pt로 구성된 군에서 선택되며, Os(II), Ir(III) 및 Pt(II)가 바람직하고 Ir(III)이 특히 바람직하다.

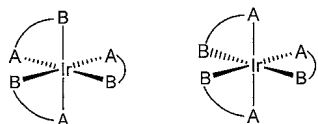
[0064] 카르벤 리간드의 수 n 및 존재하는 임의의 리간드 K 및 L의 수 m 및 o는 금속 M의 산화 상태와 배위수, 및 화학식 I의 본 발명 카르벤 착물에 1 이상의 카르벤 리간드가 존재할 경우, 즉 n이 1 이상일 경우 리간드 L의 자리 수 및 전하에 의존한다.

[0065] 사용되는 금속 M의 전하 및 배위수에 의존하는 화학식 I의 본 발명 카르벤 착물의 바람직한 실시양태는 이하에 개시된다:

[0066] M이 4의 배위수를 갖는 금속[예컨대, Pt(II) 또는 Pd(II), Ir(I), Rh(I)]일 경우, 화학식 I의 본 발명 카르벤 착물은 하나 또는 두 카르벤 리간드를 보유, 즉 n은 1 또는 2이고, n이 1이고 M이 4의 배위수를 갖는 금속일 경우, 하나의 1가 음이온성 두자리 리간드 L은 본 발명 카르벤 착물 중에 카르벤 리간드와 마찬가지로 존재한다. 즉 o는 1이다. M이 6의 배위수를 갖는 금속[예컨대, Ir(III), Co(II), Co(III), Rh(III), Os(II), Pt(IV)]일 경우, 화학식 I의 본 발명 카르벤 착물은 전하에 따라 바람직하게는 1, 2 또는 3, 바람직하게는 2 또는 3의 동일하거나 상이할 수 있는 화학식 I의 카르벤 리간드를 가진다. 즉 n은 1, 2 또는 3, 바람직하게는 2 또는 3이다. 예컨대, Ir(III), Co(III) 또는 Rh(III)의 경우에 n은 일반적으로 1, 2 또는 3인데, 여기서, n = 1인 경우, 두 추가의 1가 음이온성 두자리 리간드 L이 존재, 즉 o가 2이다. n = 2인 경우, 상기 언급된 카르벤 착물은 한 추가의 1가 음이온성 두자리 리간드 L을 보유, 즉 o는 1이다. 특히 바람직한 n = 3인 경우, 상기 언급된 카르벤 착물은 임의의 추가의 리간드 K 및 L을 비보유, 즉 m 및 o는 각각 0이다. Os(II)의 경우, n은 일반적으로 1 또는 2인데, 여기서, n = 1인 경우, 한 추가의 1가 음이온성 두자리 리간드 L 및 한 추가의 비하전된 두자리 리간드 K가 존재, 즉 o가 1이고 m이 1이다. 특히 바람직한 n = 2인 경우, 상기 언급된 카르벤 착물은 한 추가의 비하전된 두자리 리간드 K를 보유, 즉 m은 1이다. 금속 원자 M이 8 이상의 배위수를 갖는 경우, 화학식 I의 본 발명 카르벤 착물은 1, 2 또는 3개의 카르벤 리간드 뿐만 아니라 하나 이상의 추가의 카르벤 리간드 및/또는 하나 이상의 추가의 리간드 K 및/또는 L을 가질 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 배위수 0의

금속 M, 바람직하게는 Ir(III)을 갖는 화학식 I(여기서, $n = 3$ 이고 m 과 o 는 각각 0임)의 가교된 고리금속화 카르벤 착물에 관한 것이다.

- [0067] 사용되는 금속 M의 배위수 및 사용되는 카르벤 리간드의 수(n) 및 사용될 수 있는 추가의 리간드 K 및 L의 수(m 및 o)에 따라 사용되는 카르벤 리간드 및 추가의 리간드의 동일한 금속 M 및 동일한 성질을 갖는 해당 금속 착물의 상이한 이성질체가 존재할 수 있다. 예컨대, 배위수 6의 금속 M을 갖는 착물(즉, 8면체 착물), 예컨대 Ir(III) 착물의 경우, 착물이 일반 조성 $M(AB)_3$ (여기서, AB는 두자리 리간드임)의 착물일 때, "fac-mer 이성질체"(면/자오선 이성질체)가 가능하다. 본 출원의 상황에서, "fac-mer 이성질체"는 이하에 도시된 이성질체를 의미하는 것으로 이해된다:



면 이성질체 자오선 이성질체

[0068]

- [0069] 배위수 4의 금속 M을 갖는 사각 평면 착물, 예컨대 Pt(II) 착물의 경우, 착물이 일반 조성 $M(AB)_2$ (여기서, AB는 두자리 리간드임)의 착물일 때, "시스/트랜스 이성질체"가 가능하다. 본 출원의 상황에서, "이성질체"는 이하에 도시된 이성질체를 의미하는 것으로 이해된다:



트랜스 이성질체 시스 이성질체

[0070]

- [0071] 기호 A 및 B는 각각 리간드의 한 결합 부위이며, 오직 두자리 리간드만이 존재한다. 상기 언급된 일반 조성에 따라, 두자리 리간드는 두 A기 및 두 B기를 가진다.

- [0072] 시스/트랜스 및 fac-mer 이성질체의 의미는 원칙적으로 당업자에게 공지이다. 조성 MA_3B_3 의 착물에서, 동일한 유형의 세 기는 한 팔면체 면의 코너를 점유하거나(면 이성질체) 또는 자오선, 즉 세 리간드 결합 부위의 두 결합 부위가 서로에 대하여 트랜스일 수 있다(자오선 이성질체). 팔면체 금속 착물에서 시스/트랜스 이성질체 및 fac-mer 이성질체의 정의에 대해서는, 예컨대, 문헌[J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität(Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity), 제2 신개정판, 독일어로 번역되고 Ralf Steudel, Berlin가 부연함, Berlin; New York: do Gruyter, 1995, 575 ~576 페이지] 참조.

- [0073] 사각 평면 착물의 경우 시스 이성체화는 조성 MA_2B_2 의 착물에서 2개의 A 기 및 2개의 B 기 둘 다가 평면의 인접한 코너를 차지하는 반면, 트랜스 이성체화의 경우 2개의 A 기 및 2개의 B 기 둘 다가 각각 평면의 2개의 상호 대각선 반대 코너를 차지한다는 것을 의미한다. 사각 평면 금속 착물에서 시스/트랜스 이성체의 정의와 관련하여, 예를 들면 문헌[J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität(Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity), 2판, 새 개정판, 독일어로 번역되고 Ralf Steudel, Berlin가 부연함; New York: do Gruyter, 1995, 557 내지 559 페이지]를 참조한다.

- [0074] 일반적으로, 화학식 I의 본 발명 카르벤 착물의 상이한 이성질체는 당업자에게 공지된 방법, 예컨대 크로마토그래피, 승화 또는 결정화에 의하여 분리될 수 있다.

- [0075] 따라서, 본 발명은 각 경우 화학식 I의 카르벤 착물의 개개의 이성질체 및 임의의 혼합비의 상이한 이성질체 혼합물 모두에 관한 것이다.

- [0076] 전이 금속 원자 M의 배위수가 6이고 산화 상태가 III인 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물, 특히 바람직하게는 Ir(III)에서 카르벤 리간드의 수 n 은 바람직하게는 3이고, 이들 착물 중의 추가 리간드 K 및 L의 수 m 및 o 는 바람직하게는 각각 0이다.

- [0077] 전이 금속 원자 M의 배위수가 6이고 산화 상태가 II인 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물, 특히 바람직하게는 Os(II)에서 카르벤 리간드의 수 n 은 바람직하게는 2이고, 이 경우 한 추가의 비하전된 두자리 리간드 K가 존재, 즉 m 은 바람직하게는 1이다. 이들 착물에서 o 는 바람직하게는 0이다.

- [0078] 전이 금속 원자 M의 배위수가 4인 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물, 특히 바람직하게는 Pt(II)에서 카르벤 리간드의 수 n은 바람직하게는 1 또는 2이고, 여기서, n = 1인 경우, 바람직하게는 하나의 추가의 1가 음이온성 두자리 리간드 L이 존재, 즉 o도 역시 바람직하게는 1이고 m은 바람직하게는 0이다. n = 2인 경우, m 및 o는 바람직하게는 각각 0이다.
- [0079] 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 화학식 I의 카르벤 착물 중의 M은 Ir(III)이고 n은 3이며 m과 o는 각각 0이다.
- [0080] n > 1인 경우 카르벤 착물 중의 n개의 카르벤 리간드는 동일하거나 상이할 수 있다. 이들은 바람직하게는 동일하다. 즉 M = Ir(III)이고 n = 3인 경우, 3개의 카르벤 리간드는 바람직하게는 동일하다.
- [0081] 한자리 또는 두자리일 수 있는 적당한 1가 또는 2가 음이온성 리간드 L, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드 L은 한자리 또는 두자리, 1가 또는 2가 음이온성 리간드로서 일반적으로 사용되는 리간드이다.
- [0082] 적당한 1가 음이온성 한자리 리간드는 예컨대 할로젠화물, 특히 Cl⁻ 및 Br⁻, 유사할로젠화물, 특히 CN⁻, 시클로펜타디에닐(Cp⁻), 수소화물, 알콕시, 아릴옥시, 시그마 결합에 의하여 전이 금속 M¹에 결합된 알킬 라디칼, 예컨대 CH₃, 시그마 결합에 의하여 전이 금속 M¹에 결합된 알킬아릴 라디칼, 예컨대 벤질이다.
- [0083] 적당한 1가 음이온성 두자리 리간드는 예컨대 아세틸아세토네이트 및 이의 유도체, 피콜리네이트, Schiff 염기, 아미노산, 아릴아졸, 예컨대 페닐피리딘, 및 WO 02/15645호에 개시된 추가의 두자리 1가 음이온성 리간드이고, 아세틸아세토네이트 및 피콜리네이트가 바람직하다.
- [0084] 적당한 2가 음이온성 두자리 리간드는 예컨대 디알콕시드, 디카르보네이트, 디카르복실레이트, 디아미드, 디이미드, 디티올레이트, 비스시클로펜타디에닐, 비스포스포네이트, 비스설포네이트 및 3-페닐피라졸이다.
- [0085] 적당한 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드 K는 바람직하게는 포스핀, 모노포스핀 및 비스포스핀; 포스포네이트, 모노포스포네이트 및 비스포스포네이트, 및 이들의 유도체, 비산염(모노비산염 및 디비산염) 및 이의 유도체; 포스파이트(모노포스파이트 및 비스포스파이트); CO; 피리딘(모노피리딘 및 비스피리딘); M¹과 π-착물을 형성하는 니트릴, 디니트릴, 알릴, 디이민, 비공액 디엔 및 공액 디엔으로 구성된 군에서 선택된다. 특히 바람직한 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드 K는 포스핀(모노포스핀 및 비스포스핀), 바람직하게는 트리알킬-, 트리아릴- 또는 알킬아릴포스핀, 더 바람직하게는 PAr₃(여기서, Ar은 치환 또는 비치환된 아릴 라디칼이고 PAr₃에서 세 아릴 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있음), 더 바람직하게는 PPh₃, PEt₃, PnBu₃, PEt₂Ph, PMe₂Ph, PnBu₂Ph; 포스포네이트 및 이의 유도체, 비산염 및 이의 유도체, 포스파이트, CO; 피리딘(모노피리딘 및 비스피리딘)(여기서, 피리딘은 알킬 또는 아릴 기로 치환될 수 있음); M¹과 π-착물을 형성하는 니트릴 및 디엔, 바람직하게는 n⁴-1,4-디페닐-1,3-부타디엔, n⁴-1,3-펜타디엔, n⁴-1-페닐-1,3-펜타디엔, n⁴-1,4-디벤질-1,3-부타디엔, n⁴-2,4-헥사디엔, n⁴-3-메틸-1,3-펜타디엔, n⁴-1,4-디톨릴-1,3-부타디엔, n⁴-1,4-비스(트리메틸실릴)1,3-부타디엔 및 n²- 또는 n⁴-시클로옥타디엔(각 경우 1,3 및 각 경우 1,5), 더 바람직하게는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1-페닐-1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔, 부타디엔, n²-시클로옥텐, n⁴-1,3-시클로옥타디엔 및 n⁴-1,5-시클로옥타디엔으로 구성된 군에서 선택된다. 매우 특히 바람직한 비하전된 한자리 리간드는 PPh₃, P(OPh)₃, AsPh₃, CO, 피리딘, 니트릴 및 이들의 유도체로 구성된 군에서 선택된다. 적당한 비하전된 한자리 또는 두자리 리간드는 바람직하게는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1-페닐-1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔, n⁴-시클로옥타디엔 및 n²-시클로옥타디엔(각 경우 1,3 및 각 경우 1,5)로 구성된 군에서 선택된다.
- [0086] 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물에서 R¹, R² 및 R³ 라디칼은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀-알킬, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀-시클로알킬, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀-시클로알케닐, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀-알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀-알키닐, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀-아릴, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 또는 C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₃₀-아릴옥시, C₁-C₂₀-알킬티

오, C_6-C_{30} -아릴티오, $SiR^4R^5R^6$, 할로젠 라디칼, 할로젠화 C_1-C_{20} -알킬 라디칼, 카르보닐($-CO(R^4)$), 카르보닐티오($-C=O(SR^4)$), 카르보닐옥시($-C=O(OR^4)$), 옥시카르보닐($-OC=O(R^4)$), 티오키아르보닐($-SC=O(R^4)$), 아미노($-NR^4R^5$), OH, 유사할로젠 라디칼, 아미도($-C=O(NR^4R^5)$), $-NR^4C=O(R^5)$, 포스포네이트($-P(O)(OR^4)_2$), 포스페이트($-OP(O)(OR^4)_2$), 포스핀($-PR^4R^5$), 포스핀 옥시드($-P(O)R^4$), 셀페이트($-OS(O)_2OR^4$), 셀폭시드($-S(O)R^4$), 셀포네이트($-S(O)_2OR^4$), 셀포닐($-S(O)_2R^4$), 셀폰아미드($-S(O)_2NR^4R^5$), NO_2 , 보론산 에스테르($-B(OR^4)_2$), 이미노($-C=NR^4R^5$), 보란 라디칼, 주석산염 라디칼, 히드라진 라디칼, 히드라존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 비닐기, 셀폭시민, 알란, 게르만, 보록신 및 보라진으로 구성된 군에서 선택되는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기이거나;

[0087] 또는

[0088] R^1 및 R^2 는 이들 라디칼이 X-Y기와 함께 5~8원 고리, 바람직하게는 5원 또는 6원 고리를 형성하도록 함께 3~6개의 원자, 바람직하게는 3개 또는 4개의 원자를 포함하는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된 가교를 형성하거나;

[0089] 또는

[0090] 두 인접 R^3 라디칼은 이것이 A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' 부분 중 하나와 함께 5~8원 고리, 바람직하게는 5원 또는 6원 고리를 형성하도록 함께 3~6개의 원자, 바람직하게는 3개 또는 4개의 원자를 포함하는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된 가교를 형성하거나;

[0091] 또는

[0092] G' 및 A 위치에서 R^3 라디칼은 이것이 -G'-C-C-A- 부분과 함께 5~8원 고리를 형성하도록 함께 1~4개의 원자를 포함하는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된 가교를 형성하며;

[0093] 가교는 바람직하게는 C_1-C_4 -알킬, 더 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸, 치환 또는 비치환된 페닐, 바람직하게는 비치환된 페닐, 톨릴, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, F-, CN-, 메톡시- 및/또는 CF_3 -치환된 페닐, 5~13개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 바람직하게는 피리딜, 티에닐, 피롤릴, 푸릴 또는 이미다졸릴, C_1-C_4 -알콕시, 더 바람직하게는 메톡시, C_6-C_{10} -아릴옥시, 특히 페녹시, C_1-C_4 -알킬티오, 바람직하게는 SCH_3 , C_6-C_{10} -아릴티오, 바람직하게는 SPh, $SiR^4R^5R^6$, 바람직하게는 $SiMe_3$ 또는 $SiPh_3$, F, Cl, Br, 바람직하게는 F, 할로젠화 C_1-C_{10} -알킬 라디칼, 바람직하게는 CF_3 , 및 유사할로젠 라디칼, 바람직하게는 CN으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 라디칼에 의하여 치환되거나 또는 비치환(즉 모든 치환 가능한 위치가 수소로 치환됨)되고; 여기서 가교는 바람직하게는 탄소 원자로 형성되고 임의로 1 또는 2 개의 헤테로원자, 바람직하게는 1 또는 2 개의 질소 원자를 가진다.

[0094] 바람직한 실시양태에서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} -알킬, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} -알케닐, 치환 또는 비치환된 C_2-C_{20} -알키닐, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} -아릴, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, C_1-C_{20} -알콕시, C_6-C_{30} -아릴옥시, C_1-C_{20} -알킬티오, C_6-C_{30} -아릴티오, $SiR^4R^5R^6$, 할로젠 라디칼, 할로젠화 C_1-C_{20} -알킬 라디칼 및 유사할로젠 라디칼로 구성된 군에서 선택된다. 더 바람직하게는, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} -알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 -알킬, 더 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸, 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} -아릴, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 페닐, 더 바람직하게는 비치환된 페닐, 톨릴, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, F-, CN-, 메톡시- 및/또는 CF_3 -치환된 페닐, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 바람직하게는 5~13개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 더 바람직하게는 피리딜, 티에닐, 피롤릴, 푸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 피라졸릴 또는 이미다졸릴, C_1-C_{20} -알콕시, 바람직하게는 C_1-C_4 -알콕

시, 더 바람직하게는 메톡시, C₆-C₃₀-아릴옥시, 바람직하게는 C₆-C₁₀-아릴옥시, 더 바람직하게는 페녹시, C₁-C₂₀-알킬티오, 바람직하게는 C₁-C₄-알킬티오, 더 바람직하게는 SCH₃, C₆-C₃₀-아릴티오, 바람직하게는 C₆-C₁₀-아릴티오, 더 바람직하게는 SPh, SiR⁴R⁵R⁶, 바람직하게는 SiMe₃ 또는 SiPh₃, 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 더 바람직하게는 F, 할로젠화 C₁-C₂₀-알킬 라디칼, 바람직하게는 할로젠화 C₁-C₁₀-알킬 라디칼, 더 바람직하게는 CF₃, 및 유사할로젠 라디칼, 바람직하게는 CN으로 구성된 군에서 선택되거나;

[0095] 또는

[0096] R¹ 및 R²는 이들 라디칼이 X-Y기와 함께 5원 또는 6원 고리를 형성하도록 함께 3개 또는 4개의 탄소 원자를 포함하는 포화 또는 불포화 메틸-, 페닐-, 메톡시-, SiMe₃-, SiPh₃-, F-, CF₃- 또는 CN-치환된 또는 비치환된 가교를 형성하거나;

[0097] 또는

[0098] 두 인접 R³ 라디칼은 이것이 A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' 부분 중 하나와 함께 5원 또는 6원 고리를 형성하도록 함께 3개 또는 4개의 탄소 원자를 포함하는 포화 또는 불포화 메틸-, 메톡시-, SiMe₃-, SiPh₃-, F-, CF₃- 또는 CN-치환된 또는 비치환된 가교를 형성하거나;

[0099] 또는

[0100] G' 및 A 위치에서 R³ 라디칼은 이것이 -G'-C-C-A- 부분과 함께 5원 또는 6원 고리를 형성하도록 함께 1개 또는 2개의 탄소 원자를 포함하는 포화 또는 불포화 메틸-, 페닐-, 메톡시-, SiMe₃-, SiPh₃-, F-, CF₃- 또는 CN-치환된 또는 비치환된 가교를 형성한다.

[0101] 특히 바람직한 실시양태에서, R¹ 및 R³은 각각 상기 정의된 바와 같고 R²는 1 위치에서 분지된 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀-알킬, 바람직하게는 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸, sec-부틸 또는 tert-부틸; 치환 또는 비치환된 C₆-아릴, 바람직하게는 비치환된 페닐 또는 2- 및/또는 6-위치에서 바람직하게는 메틸, 메톡시, CF₃, CN 및/또는 F로 치환된 페닐; 더 바람직하게는 2-톨릴, 2-메톡시페닐, 2-시아노페닐, 2-트리플루오로메틸페닐, 2,6-디플루오로페닐, 2,3-, 2,4-, 2,5- 또는 2,6-디메틸페닐 또는 2,4,6-, 2,3,4- 또는 2,3,5-트리메틸페닐; 5~13개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 바람직하게는 피리딘-2-일, 피리딘-3-일, 피리딘-4-일, 티오펜-2-일, 티오펜-3-일, 피롤-2-일, 피롤-3-일, 푸란-2-일, 푸란-3-일, 티아졸-2-일, 옥사졸-2-일, 피라졸-3-일 또는 이미다졸-2-일, 및 해당 벤조융합된 라디칼; F, Cl, Br; CF₃ 및 CN으로 구성된 군에서 선택된다.

[0102] 상기 언급된 특히 바람직한 R² 라디칼을 갖는 화학식 I의 카르벤 착물은 특히 양호한 안정성을 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0103] 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 화학식 I(여기서, X는 CH 또는 N, 바람직하게는 N이고, Y는 바람직하게는 S 또는 O임)의 가교된 고리금속화 카르벤 착물에 관한 것이다. 따라서,

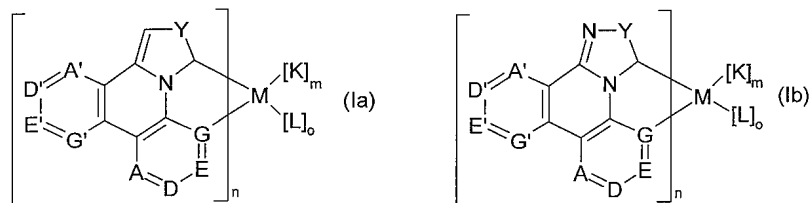
[0104] X가 CH 또는 N, 바람직하게는 N이고

[0105] Y가 S 또는 O

[0106] 인 화학식 I의 카르벤 착물이 특히 바람직하다.

[0107] 화학식 I의 카르벤 착물에서 A, D, G, E, A', D', G' 및 E' 기는 각각 독립적으로 CH, CR³ 또는 N이다. A, D, G 및 E 기에서 선택된 또는 A', D', G' 및 E' 에서 선택된 바람직하게는 0개, 1개 또는 2개의 기, 더 바람직하게는 0개 또는 1개의 기는 N이다. 특히 바람직한 실시양태에서, A, D, G, E, A', D', G' 및 E' 기는 각각 CH 또는 CR³, 가장 바람직하게는 CH이다. 적당한 R³ 라디칼은 상기 개시되어 있다.

[0108] 특히 바람직한 화학식 I의 카르벤 착물은 하기 화학식 Ia 및 Ib의 카르벤 착물에서 선택된다:



[0109]

[0110] 상기 식 중:

[0111] A, D, G, E, A', D', G' 및 E'은 각각 독립적으로 CH, CR³ 또는 N, 바람직하게는 CH 또는 CR³, 더 바람직하게는 CH이고;

[0112] X는 CH 또는 CR¹이며;

[0113] R¹은 F, CN, C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₃₀-아릴옥시, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₃₀-아릴티오, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀-아릴 또는 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 바람직하게는 F, CN, C₁- 내지 C₄-알콕시, 더 바람직하게는 메톡시, C₆- 내지 C₁₀-아릴옥시, 더 바람직하게는 페녹시, C₁- 내지 C₄-알킬티오, 더 바람직하게는 SCH₃, C₆- 내지 C₁₀-아릴티오, 치환 또는 비치환된 페닐, 더 바람직하게는 비치환된 페닐, 톨릴, 디메틸페닐, 트리메틸페닐, F-, CN-, 메톡시- 및/또는 CF₃-치환된 페닐, 또는 5~13개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 더 바람직하게는 피리딜, 티에닐, 피롤릴, 푸릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 피라졸릴 또는 이미다졸릴, 가장 바람직하게는 F, CN 또는 메톡시, 페닐, 피리딜이고;

[0114] R², R³은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀-알킬, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀-시클로알킬, 치환 또는 비치환된 C₅-C₂₀-시클로알케닐, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀-알케닐, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀-알키닐, 치환 또는 비치환된 C₆-C₃₀-아릴, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 또는 C₁-C₂₀-알콕시, C₆-C₃₀-아릴옥시, C₁-C₂₀-알킬티오, C₆-C₃₀-아릴티오, SiR⁴R⁵R⁶, 할로젠 라디칼, 할로젠화 C₁-C₂₀-알킬 라디칼, 카르보닐(-CO(R⁴)), 카르보닐티오(-C=O(SR⁴)), 카르보닐옥시(-C=O(OR⁴)), 옥시카르보닐(-OC=O(R⁴)), 티오키카르보닐(-SC=O(R⁴)), 아미노(-NR⁴R⁵), OH, 유사할로젠 라디칼, 아미도(-C=O(NR⁴R⁵)), -NR⁴C=O(R⁵), 포스포네이트(-P(O)(OR⁴)₂), 포스페이트(-OP(O)(OR⁴)₂), 포스핀(-PR⁴R⁵), 포스핀 옥시드(-P(O)R⁴R⁵), 설페이트(-OS(O)₂R⁴), 설폭시드(-S(O)R⁴), 설포네이트(-S(O)₂OR⁴), 설포닐(-S(O)₂R⁴), 설포나미드(-S(O)₂NR⁴R⁵), NO₂, 보론산 에스테르(-B(OR⁴)₂), 이미노(-C=NR⁴R⁵), 보란 라디칼, 주석산염 라디칼, 히드라진 라디칼, 히드라존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 비닐기, 설폭시민, 알란, 게르만, 보록신 및 보라진으로 구성된 군에서 선택되는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기이거나;

[0115] 또는

[0116] 두 인접 R³ 라디칼은 이것이 A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' 부분 중 하나와 함께 5~8원 고리를 형성하도록 함께 3~6개의 원자를 포함하는 포화 또는 불포화의 치환된, 바람직하게는 메틸-, 페닐-, 메톡시-, SiMe₃-, SiPh₃-, F-, CF₃- 또는 CN-치환된 또는 비치환된 가교를 형성하거나;

[0117] 또는

[0118] G' 및 A 위치에서 R³ 라디칼은 이것이 -G'-C-C-A- 부분과 함께 5~8원 고리를 형성하도록 함께 1~4개의 원자를 포함하는 포화 또는 불포화의 치환된, 바람직하게는 메틸-, 페닐-, 메톡시-, SiMe₃-, SiPh₃-, F-, CF₃- 또는 CN-

치환된 또는 비치환된 가교를 형성하는데;

[0119] 여기서 R^2 는 바람직하게는 1 위치에서 분지된 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} -알킬, 바람직하게는 이소프로필, 이소부틸, 이소펜틸, sec-부틸 또는 tert-부틸; 치환 또는 비치환된 C_6 -아릴, 바람직하게는 비치환된 페닐 또는 2- 및/또는 6-위치에서 바람직하게는 메틸, 메톡시, CF_3 , CN 및/또는 F로 치환된 페닐; 더 바람직하게는 2-톨릴, 2-메톡시페닐, 2-시아노페닐, 2-트리플루오로메틸페닐, 2,6-디플루오로페닐, 2,3-, 2,4-, 2,5- 또는 2,6-디메틸페닐 또는 2,4,6-, 2,3,4- 또는 2,3,5-트리메틸페닐; 5~13개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴, 바람직하게는 피리딘-2-일, 피리딘-3-일, 피리딘-4-일, 티오펜-2-일, 티오펜-3-일, 피롤-2-일, 피롤-3-일, 푸란-2-일, 푸란-3-일, 티아졸-2-일, 옥사졸-2-일, 피라졸-3-일 또는 이미다졸-2-일, 및 해당 벤조융합된 라디칼; F, Cl, Br; CF_3 및 CN으로 구성된 군에서 선택되고;

[0120] R^4 , R^5 , R^6 는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} -알킬 또는 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} -아릴, 또는 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴이며;

[0121] Y는 S 또는 O이고;

[0122] M은 Ir, Os 또는 Pt; 바람직하게는 Ir(III), Os(II) 또는 Pt(II), 더 바람직하게는 Ir(III)이며;

[0123] K는 비하전된 두자리 리간드이고;

[0124] L은 1가 음이온성 두자리 리간드이며;

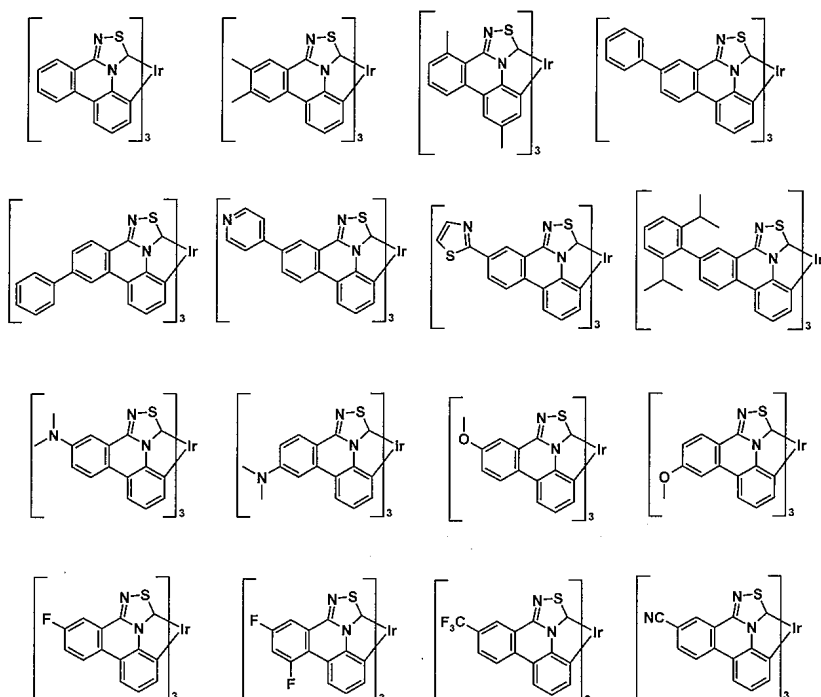
[0125] n은 카르벤 리간드의 수인데, 여기서 n은 Ir의 경우 3이고, Os의 경우 2이며, Pt의 경우 1 또는 2이고, 화학식 Ia, Ib, Ic 및 Id의 착물에서 카르벤 리간드는 동일하거나 상이할 수 있고;

[0126] m은 M = Ir 또는 Pt인 경우 0이고 Os의 경우 1이며;

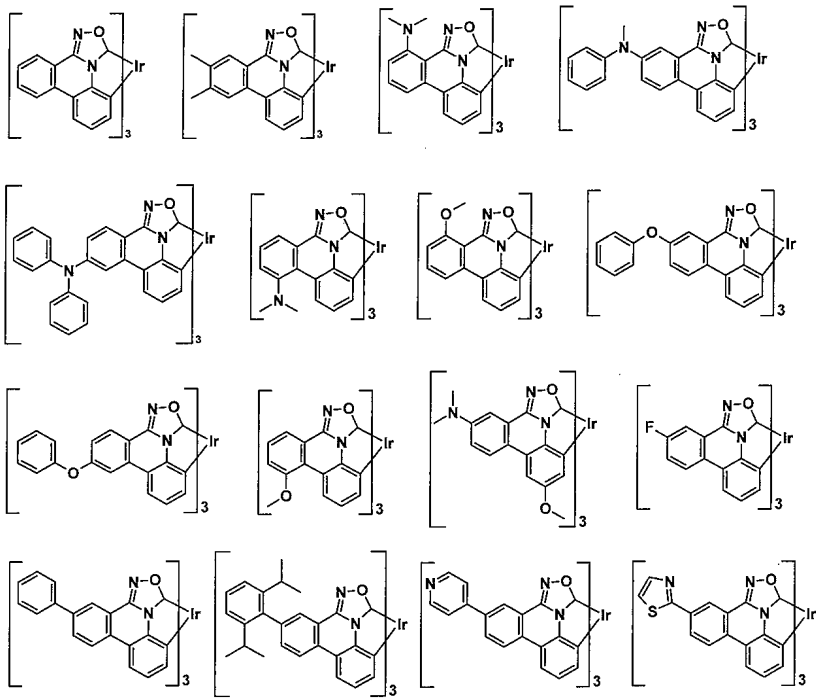
[0127] o는 M = Ir 또는 Os 및 Pt이고 n = 2인 경우 0이고, Pt이고 n = 1인 경우 1이다.

[0128] 특히 바람직한 라디칼, 기 및 지수 M, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , A, D, G, E, A', D', G', E', Y, M, K, L, n, m 및 o는 상기 개시되어 있다. 가장 바람직하게는, 화학식 Ia, Ib, Ic 및 Id의 카르벤 착물에서 M은 Ir(III)이고, n은 3이며, m과 o는 각각 0이다.

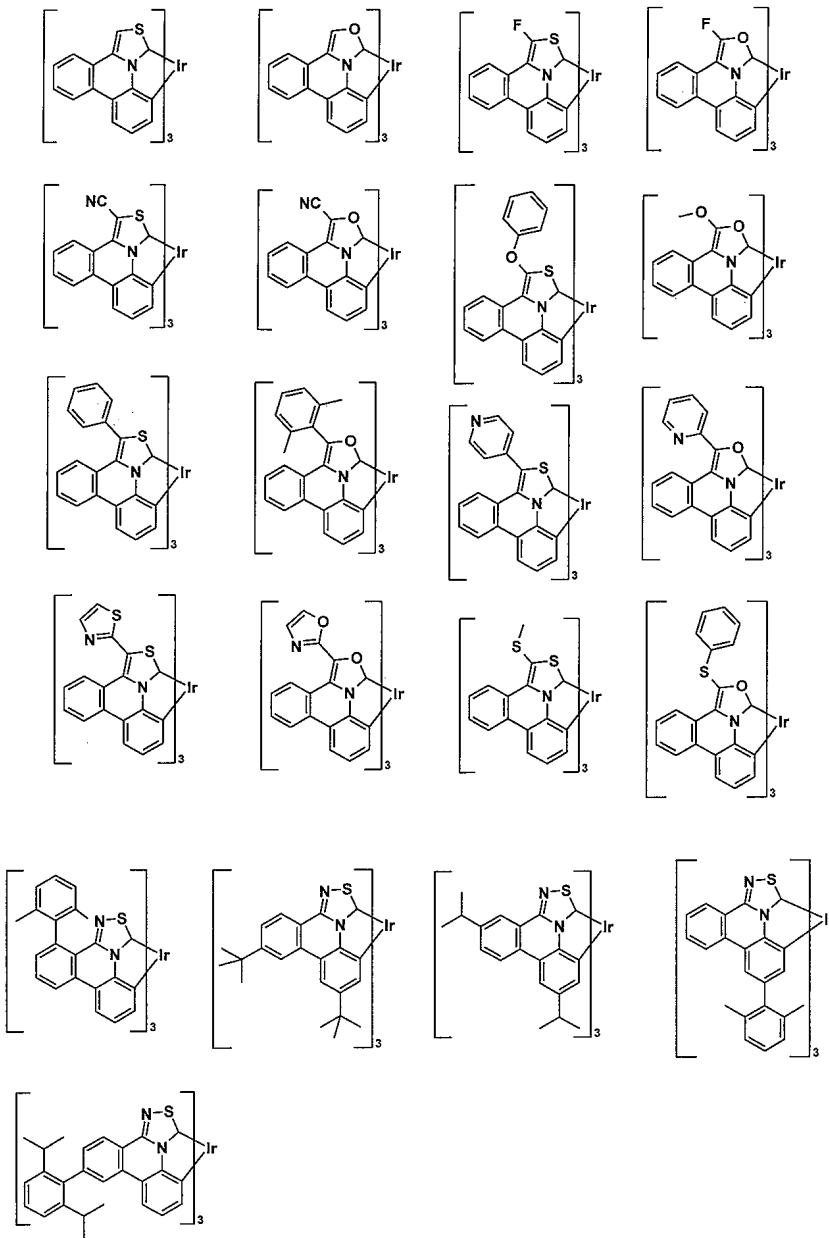
[0129] 하기 화학식의 카르벤 착물이 매우 특히 바람직하다:

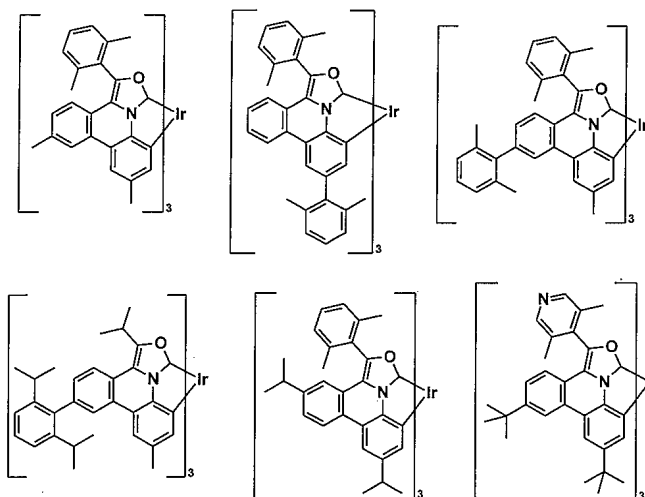
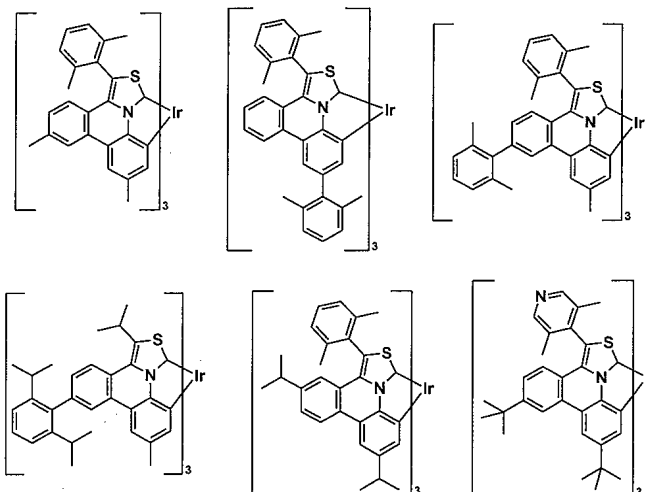
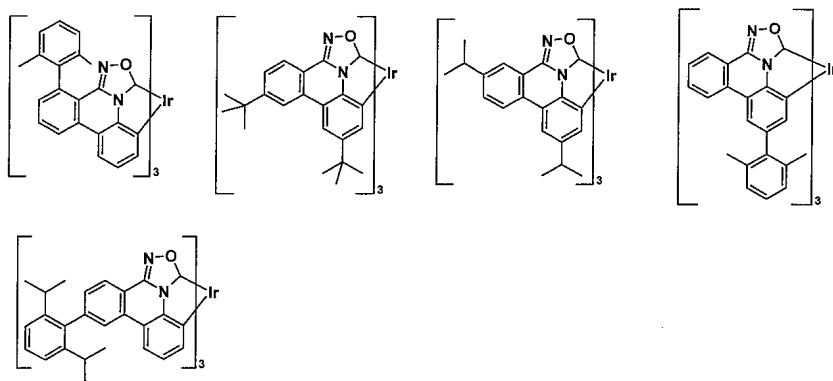


[0130]



[0131]





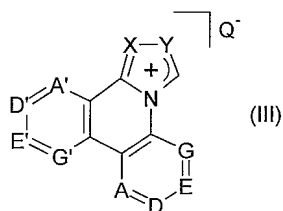
[0133] 상기 언급된 화합물은 화학식 I의 정의에 따라 임의로 하나 이상의 추가의 치환기로 치환될 수 있다.

[0136] 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물은 원칙적으로 당업자에게 공지된 방법과 유사하게 제조될 수 있다. 카르벤 착물의 제조를 위한 적당한 방법은 예컨대 문헌[review articles W.A. Hermann et al., Advances in Organometallic Chemistry, 2001 48권, 1~69, W.A. Hermann et al, Angew. Chem. 1997, 109, 2256~2282 및 G. Bertrand et al. Chem. Rev. 2000, 100, 39~91과 상기에 언급된 문헌, 및 또한 WO 2005/113704호, WO 2005/019373호 및 WO 2007/088093호]에 상술된다.

[0137] 일 실시양태에서, 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물은 소정 금속을 포함하는 적당한 금속 착물 및 카르벤 리간드에 상응하는 리간드 전구체로부터 제조된다.

[0138] 카르벤 리간드의 적당한 리간드 전구체는 당업자에게 공지이다. 이들은 바람직하게는 하기 화학식 III의 카르벤

리간드의 양이온성 전구체이다:



[0139]

[0140]

[상기 식 중,

[0141]

Q^- 는 1가 음이온성 짝이온, 바람직하게는 할로젠화물, 유사 할로젠화물, BF_4^- , BPh_4^- , PF_6^- , AsF_6^- 또는 SbF_6^- 이고;

[0142]

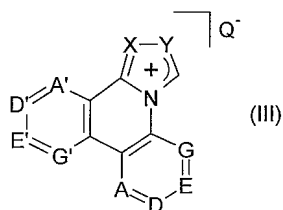
추가 라디칼, 기호 및 지수는 각각 화학식 III의 리간드 전구체에서 상기 정의된 바와 같다.

[0143]

화학식 III의 리간드 전구체는 당업자에게 공지된 방법과 유사하게 제조될 수 있다. 적당한 방법은 이하에 개시된다.

[0144]

바람직한 실시양태에서, 본 발명은 하기 화학식 III의 1 이상의 리간드 전구체와 1 이상의 하기 금속 M을 포함하는 금속 착물의 반응을 포함하는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 제조 방법에 관한다:



[0145]

[0146]

상기 식 중

[0147]

Q^- 는 1가 음이온성 짝이온, 바람직하게는 할로젠화물, 유사 할로젠화물, BF_4^- , BPh_4^- , PF_6^- , AsF_6^- 또는 SbF_6^- 이고;

[0148]

추가 라디칼, 기호 및 지수는 각각 하기 정의되는 바와 같다:

[0149]

X는 CH, CR^1 또는 N이고;

[0150]

Y는 S, O, PR^2 또는 SiR^2_2 , 바람직하게는 S 또는 O이며;

[0151]

A, D, G, E, A', D', G' 또는 E'은 각각 독립적으로 CH, CR^3 또는 N이고;

[0152]

R^1 , R^2 , R^3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1 - C_{20} -알킬, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{20} -시클로알킬, 치환 또는 비치환된 C_5 - C_{20} -시클로알케닐, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알킬, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로시클로알케닐, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} -알케닐, 치환 또는 비치환된 C_2 - C_{20} -알키닐, 치환 또는 비치환된 C_6 - C_{30} -아릴, 5~30개의 고리 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 헤테로아릴 또는 C_1 - C_{20} -알콕시, C_6 - C_{30} -아릴옥시, C_1 - C_{20} -알킬티오, C_6 - C_{30} -아릴티오, $SiR^4R^5R^6$, 할로젠 라디칼, 할로젠화 C_1 - C_{20} -알킬 라디칼, 카르보닐($-CO(R^4)$), 카르보닐티오($-C=O(SR^4)$), 카르보닐옥시($-C=O(OR^4)$), 옥시카르보닐($-OC=O(R^4)$), 티오키카르보닐($-SC=O(R^4)$), 아미노($-NR^4R^5$), OH, 유사할로젠 라디칼, 아미도($-C=O(NR^4R^5)$), $-NR^4C=O(R^5)$, 포스포네이트($-P(O)(OR^4)_2$), 포스페이트($-OP(O)(OR^4)_2$), 포스핀($-PR^4R^5$), 포스핀 옥시드($-P(O)R^4R^5$), 설페이트($-OS(O)_2R^4$), 설폭시드($-S(O)R^4$), 설포네이트($-S(O)_2OR^4$), 설포닐($-S(O)_2R^4$), 설포아미드($-S(O)_2NR^4R^5$),

NO_2 , 보론산 에스테르($-\text{B}(\text{OR}^4)_2$), 이민노($-\text{C}=\text{NR}^5$), 보란 라디칼, 주석산염 라디칼, 히드라진 라디칼, 히드라존 라디칼, 옥심 라디칼, 니트로소기, 디아조기, 비닐기, 설폭시민, 알란, 게르만, 보록신 및 보라진으로 구성된 군에서 선택되는 공여체 또는 수용체 작용을 갖는 치환기이거나;

[0153] 또는

[0154] R^1 및 R^2 는 이들 라디칼이 X-Y기와 함께 5~8원 고리를 형성하도록 함께 3~6개의 원자를 포함하는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된 가교를 형성하거나;

[0155] 또는

[0156] 두 인접 R^3 라디칼은 이것이 A=D, D-E, A'=D', D'-E', E'=G' 부분 중 하나와 함께 5~8원 고리를 형성하도록 함께 3~6개의 원자를 포함하는 포화 또는 불포화 치환 또는 비치환된 가교를 형성하거나;

[0157] 또는

[0158] G' 및 A 위치에서 R^3 라디칼은 이것이 $-\text{G}'-\text{C}-\text{C}-\text{A}-$ 부분과 함께 5~8원 고리를 형성하도록 함께 1~4개의 원자를 포함하는 포화 또는 불포화, 치환 또는 비치환된 가교를 형성하며;

[0159] R^4 , R^5 , R^6 는 각각 독립적으로 H, 치환 또는 비치환된 C_1-C_{20} -알킬 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{30} -아릴, 또는 5~30개의 고리 원자를 갖는 헤테로아릴임]이고,

[0160] M은 적절한 금속 원자에 대하여 가능한 임의의 산화 상태에서 원소 주기율표(CAS 버전)의 IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, 란탄 계열 및 IIIA족의 금속; 바람직하게는 Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Ru, Pd 및 Pt, Cu, Au, Ce, Tb, Eu, 더 바람직하게는 Os, Ru, Rh, Ir 및 Pt, 가장 바람직하게는 Ir, Os 및 Pt로 구성된 군에서 선택되는 금속 원자이다.

[0161] 특히 바람직한 라디칼, 기 및 지수 M, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , A, D, G, E, A', D', G', E', Y, M, K, L, n, m 및 o는 상기 개시하였다.

[0162] 적절할 경우, 화학식 I의 카르벤 착물에서 m 및/또는 o가 0이 아니라면, 화학식 III의 리간드 전구체와 금속 착물의 반응은 리간드 K 및/또는 L("원포트 공정")의 적당한 리간드 전구체의 존재하에 실시된다. 리간드 K 및 L의 적당한 리간드 전구체는 당업자에게 공지이다. 또는, m 및/또는 o가 0이 아닐 경우, 순차 반응이 실시된다. 순차 반응은 제1 단계에서 화학식 III의 1 이상의 카르벤 리간드 전구체와 금속 착물을 반응시킴으로써 실시할 수 있는데, 이 경우 고리금속화되거나 되지 않은 형태로 1 이상의 카르벤 리간드를 갖고 1 이상의 추가의 두자리 리간드 K 및/또는 L에 대한 1 이상의 추가의 배위 수단(여기서, 추가의 배위 수단은 금속 M 상의 자유 배위 부위를 통하여 또는 다른 리간드의 치환을 통하여 존재함)을 갖는 카르벤 착물이 먼저 중간체로서 제조하거나; 또는 제1 단계에서 금속 착물을 리간드 K 및/또는 L의 리간드 전구체 1 이상과 반응시킴으로써 1 이상의 리간드 K 및/또는 L 및 1 이상의 두자리 카르벤 리간드를 위한 1 이상의 추가의 배위 수단(여기서, 추가의 배위 수단은 금속 M' 상의 자유 배위 부위를 통하여 또는 다른 리간드의 치환을 통하여 존재함)을 갖는 카르벤 착물을 먼저 중간체로서 제조한다. 제1 단계에 후속되는 제2 단계에서는, 제1 단계에서 얻어진 특정 착물을 리간드 K 및/또는 L의 1 이상의 리간드 전구체(제1 단계에서 1 이상의 카르벤 리간드 전구체가 사용된 경우)와 반응시키거나 또는 화학식 III의 1 이상의 카르벤 리간드 전구체(제1 단계에서 리간드 K 및/또는 L의 1 이상의 리간드 전구체가 사용된 경우)와 반응시킨다.

[0163] 화학식 I의 본 발명 카르벤 착물에서 금속 M이 배위수 6의 Ir(III)이고 n = 3이며 m과 o가 각각 0인 특히 바람직한 경우, 하나의 카르벤 리간드 전구체 또는 화학식 III의 상이한 카르벤 리간드 전구체로 반응이 실시된다. 화학식 III의 상이한 카르벤 리간드 전구체를 사용하는 경우, 반응은 카르벤 전구체 및 리간드 K 및 L의 리간드 전구체를 사용하여 상기 개시된 바와 같이 "원포트 반응"의 형태로 또는 순차적으로 실시될 수 있다. 화학식 III의 카르벤 리간드 전구체의 반응이 적당한 금속 착물로 실시되도록 화학식 I의 카르벤 착물에서 카르벤 리간드는 바람직하게는 동일하다.

[0164] 매우 특히 바람직한 경우(M = Ir(III), n = 3), 금속:리간드 전구체 화학양론은 일반적으로 1:3 내지 1:9, 바람직하게는 1:3 내지 1:6이다.

[0165] 화학식 I의 본 발명 카르벤 착물에 카르벤 리간드가 존재하고 금속 원자가 Ir(III)(M = Ir(III), n = 1)인

경우, 금속:리간드 전구체 화학양론은 일반적으로 1:1 내지 1:3, 바람직하게는 1:1 내지 1:2이다.

[0166]

1 이상의 금속 M을 포함하는 금속 착물은 적절한 금속 원자, 바람직하게는 Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Ru, Pd 및 Pt, Cu, Au, Ce, Tb, Eu, 더 바람직하게는 Os, Ru, Rh, Ir 및 Pt, 가장 바람직하게는 Ir, Os 및 Pt에 대하여 가능한 임의의 산화 상태에서 주기율표(CAS 버전) IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, 란탄족 및 IIIA 족 금속으로 구성된 군에서 선택된 1 이상의 금속을 포함하는 금속 착물이다. 본 발명에 따른 방법에 사용되는 금속 착물에서 Pt(II), Os(II), Ir(I) 또는 Ir(III)을 사용하는 것이 바람직하고, Ir(I) 및 Ir(III)이 특히 바람직하고 Ir(I)이 매우 특히 바람직하다. 적당한 금속 착물은 당업자에게 공지이다. 적당한 금속 착물의 예는 Pt(cod)Cl₂, Pt(cod)Me₂, Pt(acac)₂, Pt(PPh₃)₂Cl₂, PtCl₂, [Rh(cod)Cl]₂, Rh(acac)CO(PPh₃), Rh(acac)(CO)₂, Rh(cod)₂BF₄, RhCl(PPh₃)₃, RhCl₃ x n H₂O, Rh(acac)₃, [Os(CO)₃I₂]₂, [Os₃(CO)₁₂], OsH₄(PPh₃)₃, Cp₂Os, Cp^{*}₂Os, H₂OsCl₆ x 6H₂O, OsCl₃ x H₂O), 및 [(μ-Cl)Ir(η⁴-1,5-cod)]₂, [(μ-Cl)Ir(η²-coe)₂]₂, Ir(acac)₃, IrCl₃ x n H₂O, (tbt)₃IrCl₃, Ir(η³-알릴)₃, Ir(η³-메탈릴)₃이고, 여기서 cod는 시클로옥타디엔이고, coe는 시클로옥텐이며, acac는 아세틸아세토네이트이고, tbt는 테트라히드로티오펜이다. 금속 착물은 당업자에게 공지된 방법으로 제조될 수 있거나 또는 시중에서 구입할 수 있다.

[0167]

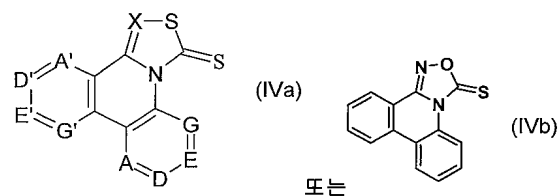
본 출원에 따라 특히 바람직한 화학식 I(화학식 I에서 M은 Ir임)의 이리듐(III) 착물의 제조에서, 상기 언급된 이리듐(I) 또는 (III) 착물, 특히 [(μ-Cl)Ir(η⁴-1,5-cod)]₂, [(μ-Cl)Ir(η²-coe)₂]₂, Ir(acac)₃, IrCl₃ x n H₂O, (tbt)₃IrCl₃, Ir(η³-알릴)₃, Ir(η³-메탈릴)₃이 사용될 수 있고, [(μ-Cl)Ir(η⁴-1,5-cod)]₂(여기서, cod는 시클로옥타디엔이고, coe는 시클로옥텐이며, acac는 아세틸아세토네이트이고, tbt는 테트라히드로티오펜임)를 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

[0168]

염기 및 보조 시약 또는 염기성 보조 시약의 존재 하에 본 발명의 화학식 III의 카르벤 리간드 전구체와 적당한 금속 착물의 반응을 실시하는 것이 특히 바람직한데, 이 경우 염기성 보조 시약 또는 보조 시약은 Ag, Hg, Sb, Mg, B 및 Al로 구성된 군에서 선택되는 1 이상의 금속을 포함하며, Ag₂O의 존재 하에 본 발명 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 화학식 I의 본 발명 카르벤 착물의 제조에 사용될 수 있는 적당한 방법은 예컨대 WO 2007/088093호에 개시되어 있다.

[0169]

Y가 S 또는 O인 경우, 화학식 III의 적당한 리간드 전구체는 예컨대 실시예로서 이하 나타내는 바와 같이 H₂O₂를 사용한 탈황에 의하여 예컨대 하기 화학식 IVa 또는 IVb의 리간드 전구체로부터 제조한다:



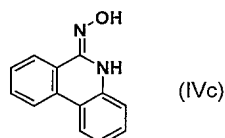
[0170]

상기 식 중, 기호는 각각 상기 정의된 바와 같다.

[0171]

[0172]

Y는 O인 경우, 화학식 III의 적당한 리간드 전구체가 예컨대 고리화에 의하여 예컨대 하기 화학식 IVc의 리간드 전구체로부터 추가로 제조될 수 있다:



[0173]

상기 식 중, 기호는 각각 상기 정의된 바와 같다.

[0174]

[0175]

화학식 I(Y는 PR² 또는 SiR₂²)의 카르벤 착물은 해당 공정으로 제조될 수 있다.

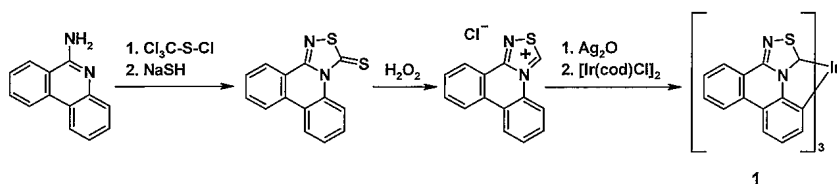
[0176]

상기 언급된 화학식 IVa, IVb 및 IVc의 화합물은 당업자에게 공지된 방법으로 제조될 수 있으며 적절할 경우 제

조하고자 하는 화학식 IVa, IVb 및 IVc에 따라 당업자의 지식에 따라 적용된 적당한 방법은 예컨대 문헌[Reese, *J. Chem. Soc.* **1958**, 895; F. Gug, S. Bach, M. Blondel, J.-M. Vierfond, A.-S. Martin, H. Galons, *Tetrahedron* **2004**, 60, 4705 및 A.G. Mikhailovskii, V.S. Shklyayev, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1992**, 445]에 나와 있다.

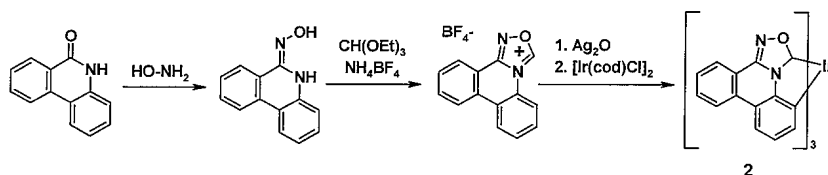
[0177] 매우 특히 바람직한 본 발명의 화학식 I의 카르벤 착물의 제조 및 제조 공정을 이하에 실시예로서 예시하며, 이하의 실시예는 당업자에게 공지된 방법에 의하여 시중에서 구입할 수 있는 화합물 또는 당업자에게 공지된 화합물로부터 화학식 IVa, IVb 및 IVc의 적당한 화합물의 제조 및 화학식 III의 적당한 리간드 전구체의 제조를 포함한다. 이하의 실시예에 개시된 화합물은 예시적이며 화학식 I의 화합물에 따라 고리계에 헤테로원자를 가지며 및/또는 화학식 I의 화합물의 치환 패턴에 따라 치환될 수 있다.

[0178] 6-아미노페난트리딘으로부터 티아디아졸로페난트리딘계 착물 **1**의 합성[a) Reese, *J. Chem. Soc.* **1958**, 895; b) F. Gug, S. Bach, M. Blondel, J.-M. Vierfond, A.-S. Martin, H. Galons, *Tetrahedron* **2004**, 60, 4705]:



[0179]

[0180] 옥사디아졸로페난트리딘계 착물 **2**의 합성:



[0181]

[0182] 반응 후, 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물을 워크업 처리하고 적절할 경우 당업자에게 공지된 방법에 의하여 정제한다. 일반적으로, 워크업 및 정제는 당업자에게 공지된 방법에 의하여 추출, 칼럼 크로마토그래피 및/또는 재결정으로 실시한다.

[0183] 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물은 전자기 스펙트럼의 가시 영역, 바람직하게는 전자기 스펙트럼의 청색 영역에서 방출하므로(전계발광성) 인광성 에미터 재료로서 매우 적합하다. 에미터 재료로서 본 발명의 화학식 I의 카르벤 착물의 도움으로, 양호한 효율의 전계발광성을 보이는 화합물을 제공할 수 있으며, 본 발명 카르벤 착물은 소자에서의 양호한 안정성에 유리하다. 동시에, 양자 효율이 높다.

[0184] 또한, 본 발명의 화학식 I의 카르벤 착물은 일반적으로 사용되는 중심 금속 및 사용되는 리간드에 따라 OLED에서 전자 차단제, 엑시톤 차단제 또는 정공 차단제 또는 정공 전도체, 전자 전도체, 정공 주입층 또는 매트릭스 재료로서 적합하다.

[0185] 따라서, 본 발명은 또한 유기 발광 다이오드에서, 바람직하게는 에미터 재료, 매트릭스 재료, 전하 차단 재료 및/또는 전하 운반 재료로서, 더 바람직하게는 에미터 재료로서, 가장 바람직하게는 청색 에미터로서 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도를 제공한다.

[0186] 유기 발광 다이오드(OLED)는 원칙적으로 예컨대 다음과 같은 몇개의 층으로 형성된다:

- [0187] 1. 애노드(1)
- [0188] 2. 정공 운반층(2)
- [0189] 3. 발광층(3)
- [0190] 4. 전자 운반층(4)
- [0191] 5. 캐소드(5).

[0192] 그러나, OLED가 언급된 층을 모두 구비하지 않을 수도 있어, 예컨대 (1) (애노드), (3) (발광층) 및 (5) (캐소드) 층을 구비한 OLED도 적당하며, 이 경우 층 (2) (정공 운반층) 및 (4) (전자 운반층)의 기능은 인접 층이 담

당한다. 층 (1), (2), (3) 및 (5) 또는 층 (1), (3), (4) 및 (5)를 구비하는 OLED도 적당하다.

- [0193] 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물을 OLED의 상이한 층들에 사용할 수 있다. 화학식 I의 카르벤 착물은 OLED의 한 층에 사용될 수 있으나, 화학식 I의 2 이상의 상이한 카르벤 착물이 OLED의 하나 이상의 층에 사용될 수도 있다. 예컨대, OLED의 발광층 중의 에미터 재료 및 매트릭스 재료가 화학식 I의 카르벤 착물을 포함할 수 있는데, 이 경우 에미터 재료로서 사용되는 화학식 I의 카르벤 착물 및 매트릭스 재료로서 사용되는 것은 일반적으로 상이하다. 에미터 재료 및 정공 전도체 재료가 화학식 I의 카르벤 착물을 포함할 수도 있으며, 이 경우 화학식 I의 카르벤 착물은 일반적으로 상이하다. 상이한 카르벤 착물의 추가의 조합이 가능하며 당업자가 결정할 수 있다. 따라서, 본 발명은 추가로 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물을 1 이상 포함하는 OLED를 제공한다. 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물은 바람직하게는 발광층에서, 예컨대 매트릭스 분자 또는 에미터 분자로서, 더 바람직하게는 에미터 분자로서 사용된다. 따라서, 본 발명은 추가로 바람직하게는 에미터 분자로서 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물을 1 이상 포함하는 발광층을 제공한다. 바람직한 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물은 상기 개시하였다.
- [0194] 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물은 발광층 또는 OLED의 또다른 층에, 바람직하게는 발광층에 -추가된 첨가제 없이- 별개로 존재할 수 있다. 그러나, 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물 뿐만 아니라 추가의 화합물이 1 이상의 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물을 포함하는 층에, 바람직하게는 발광층에 존재하는 것도 가능하고 바람직하다. 예컨대, 에미터 분자로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 발광 색을 변화시키기 위하여 발광층에 형광 염료가 존재할 수 있다. 또한 -바람직한 실시양태에서- 희석제 물질을 사용할 수 있다. 이러한 희석제 물질은 중합체, 예컨대 폴리(N-비닐카르바졸) 또는 폴리실란일 수 있다. 그러나, 희석제 물질은 소분자, 예컨대 4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐(CDP=CBP) 또는 3급 방향족 아민일 수도 있다. 또한, 발광층에 화학식 I의 카르벤 착물을 매트릭스 재료와 함께 사용할 수 있으며, 적당한 매트릭스 재료는 이하 개시된다. 매트릭스 재료로서 본 발명의 화학식 I의 카르벤 착물을 사용하는 것은 [에미터 재료로서 화학식 I의 카르벤 착물을 사용하는 것과 함께 (이 경우 매트릭스 재료 및 에미터 재료로서 사용되는 카르벤 착물은 일반적으로 상이함)] 이미 위에서 언급하였다.
- [0195] 상기 언급된 것들 중에서 OLED의 개개의 층들은 2 이상의 층으로부터 형성될 수 있다. 예컨대, 정공 운반층은 정공이 전극으로부터 주입되는 층 및 정공을 정공 주입층으로부터 발광층으로 운반하는 층으로부터 형성될 수 있다. 전자 운반층은 또한 복수의 층, 예컨대 전극을 통하여 전자를 주입하는 층 및 전자 주입층으로부터 전자를 받아 이것을 발광층으로 운반하는 층으로 이루어질 수 있다. 당업자라면 바람직하게는 에미터 재료로서 본 발명에 따라 사용되는 본 발명의 화학식 I의 카르벤 착물에 맞게 최적으로 조절되도록 OLED의 구조를 선택할 수 있다.
- [0196] 특히 효율적인 OLED를 얻기 위하여, 정공 운반층의 HOMO(최고 점유 분자 오비탈)는 애노드의 일함수에 맞춰 조정되어야 하며, 전자 운반층의 LUMO(최저 비점유 분자 오비탈)는 캐소드의 일함수에 맞춰 조정되어야 한다.
- [0197] 본 출원은 1 이상의 본 발명 발광층을 포함하는 OLED를 추가로 제공한다. OLED 중의 추가의 층은 이러한 층에 일반적으로 사용되고 당업자에게 공지된 임의의 재료로부터 형성될 수 있다.
- [0198] 상기 언급한 층(애노드, 캐소드, 정공 및 전자 주입 재료, 정공 및 전자 운반 재료, 및 정공 및 전자 차단 재료, 매트릭스 재료, 형광 및 인광 에미터)에 적당한 재료는 당업자에게 공지이며 예컨대 문헌[H. Meng, N. Herron, *Organic Small Molecule Materials for Organic Light-Emitting Devices in Organic Light-Emitting Materials and Devices*, Ed.: Z. Li, H. Meng, Taylor & Francis, 2007, 3장, 295~411 페이지]에 개시된다.
- [0199] 애노드(1)는 양전하 운반체를 제공하는 전극이다. 이것은 예컨대 금속, 상이한 금속들의 혼합물, 금속 합금, 금속 산화물 또는 상이한 금속 산화물들의 혼합물을 포함하는 재료를 포함할 수 있다. 이와는 다르게, 애노드는 전도성 중합체일 수 있다. 적당한 금속은 원소 주기율표의 11, 4, 5 및 6족 금속, 및 또한 8~10족 전이 금속을 포함한다. 애노드가 투명할 경우, 원소 주기율표의 12, 13 및 14족의 혼합 금속 산화물, 예컨대 인듐 주석 산화물(ITO)이 일반적으로 사용된다. 예컨대 문헌[Nature, 357권, 477~479페이지(1992년 6월 11일)]에 개시된 바와 같이 애노드(1)가 유기 재료, 예컨대 폴리아닐린을 포함하는 것도 가능하다. 형성된 광을 방출하기 위하여 애노드 또는 캐소드 중 적어도 어느 쪽은 적어도 부분적으로 투명하여야 한다.
- [0200] 본 발명 OLED의 층(2)을 위한 적당한 정공 운반 재료는 예컨대 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4판, 18권, 837~860페이지, 1996]에 개시된다. 정공 운반 분자 또는 중합체가 정공 운반 재료로서 사용될 수 있다. 통상적으로 사용되는 정공 운반 분자는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐(α -NPD),

N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TPD), 1,1-비스[(디-4-톨릴아미노)페닐]-시클로헥산(TAPC), N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-디메틸)-비페닐]-4,4'-디아민(ETPD), 테트라키스(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민(PDA), α -페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌(TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데히드디페닐-히드라존(DEH), 트리페닐아민(TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄(MPMP), 1-페닐-3-[p-(디에틸아미노)스티릴]-5-[p-(디에틸아미노)페닐]피라졸린(PPR 또는 DEASP), 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)시클로부탄(DCZB), N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민(TTB), 4,4',4"-트리스(N,N-디페닐아미노)트리페닐아민(TDTA), 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐아미노)트리페닐아민(m-MTDATA), 2,2,7,7-테트라키스(디페닐아미노)-9,9-스피로비폴루오렌(Spiro-TAD), 4,4',4"-트리스(카르바졸-9-일)트리페닐아민(TCTA) 및 포르피린 화합물, 및 또한 구리 프탈로시아닌과 같은 프탈로시아닌으로 구성된 군에서 선택된다. 통상적으로 사용되는 정공 운반 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, PEDOT(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)), 바람직하게는 PSS로 도핑된 PEDOT(폴리스티렌설포네이트), 및 폴리아닐린으로 구성된 군에서 선택된다. 또한 정공 운반 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체로 도핑함으로써 정공 운반 중합체를 얻을 수 있다. 적당한 정공 운반 분자는 위에서 이미 언급된 분자이다.

[0201] 본 발명의 OLED의 층(4)에 대한 적당한 전자 운반 재료는 트리스(8-히드록시퀴놀레이토)알루미늄(AlQ_3)과 같은 옥시노이드 화합물 또는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트론(DDPA = BCP) 또는 4,7-디페닐-1,10-페난트론(Bphen)과 같이 페난트론을 베이스로 하는 비스(2-메틸-8-퀴놀레이토)-(p-페닐페놀레이토)알루미늄(BALT) 화합물 및 2-(4-비페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD) 및 3-(4-비페닐)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ), 1,3-비스(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸릴)페닐렌(OD7), 2,2',2"-(1,3,5-벤젠트리일)-트리스(1-페닐벤즈이미다졸)(TPBI)과 같은 아졸 화합물로 착물 형성되는 금속을 포함한다. 층(4)은 OLED 층의 계면에서 엑시톤의 소광을 막기 위하여 배리어 층으로서 또는 완충층으로서 그리고 전자 운반을 용이하게 하는 역할을 모두 할 수 있다. 층(4)은 바람직하게는 전자의 이동도를 개선시키고 엑시톤의 소광을 감소시킨다.

[0202] 정공 운반 재료 및 전자 운반 재료로서 상기 개시된 재료 중에서, 일부는 복수의 기능을 수행할 수 있다. 예컨대, 일부의 전자 전도성 재료는 하위 HOMO를 가질 경우 동시에 정공 차단 재료이기도 하다.

[0203] 사용되는 재료의 운반 특성을 개선시키기 위하여, 먼저 층 두께를 더 넉넉하게 제조하고(핀홀/단락의 회피) 이어서 소자의 작동 전압을 최소화하기 위하여 전하 운반층을 또한 전자적으로 도핑할 수 있다. 예컨대, 정공 운반 재료는 전자 수용체로 도핑될 수 있다; 예컨대, TPD 또는 TDTA와 같은 프탈로시아닌 또는 아릴아민은 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ)으로 도핑될 수 있다. 전자 운반 재료는 예컨대 알칼리 금속으로, 예컨대 AlQ_3 은 리튬으로 도핑될 수 있다. 전자적 도핑은 당업자에게 공지이며 예컨대 문헌[W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., 94권, 1호, 2003년 7월 1일(p-도핑 유기층); A. G. Horner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 82권, 25호, 2003년 6월 23일 및 Pfeiffer et al., Organic Electronics 2003, 4, 89 -103 및 K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, K. Leo, Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233]에 개시된다.

[0204] 적당한 매트릭스 재료는 주로 정공 및 전하 운반 재료로서 언급된 재료 및 카르벤 착물, 예컨대 화학식 I의 카르벤 착물 또는 WO 2005/019373호에 언급된 카르벤 착물이다. 특히 적당한 매트릭스 재료는 카르바졸 유도체, 예컨대 4,4'-비스(카르바졸-9-일)-2,2'-디메틸비페닐(CDBP), 4,4'-비스(카르바졸-9-일)비페닐(CBP), 1,3-비스(N-카르바졸릴)벤젠(mCP), 및 본 출원의 우선일에 아직 공개되지 않은 참조 번호 PCT/EP2007/059648호, EP 07 111 824.4호의 출원에 언급된 매트릭스 재료이다.

[0205] 1 이상의 에미터 재료가 1 이상의 매트릭스 재료와 함께 본 발명 OLED의 발광층에 사용되는 경우, 본 발명 OLED의 발광층 내의 1 이상의 매트릭스 재료의 비율은 일반적으로 10~99 중량%, 바람직하게는 50~99 중량%, 더 바람직하게는 70~97 중량%이다. 발광층 내의 1 이상의 에미터 재료의 비율은 일반적으로 1~90 중량%, 바람직하게는 1~50 중량%, 더 바람직하게는 3~30 중량%이며, 여기서 1 이상의 매트릭스 재료 및 1 이상의 에미터 재료의 비율은 더해서 100 중량%가 된다. 그러나, 발광층은 1 이상의 매트릭스 재료 및 1 이상의 에미터 재료 뿐만 아니라 추가의 물질, 예컨대 추가의 희석제 물질, 상기 개시된 추가의 희석제 물질을 포함할 수도 있다.

[0206] 캐소드(5)는 전자 또는 음전하 운반체를 도입하는 역할을 하는 전극이다. 캐소드는 애노드보다 더 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 적당한 캐소드 재료는 1족 알칼리 금속, 예컨대 Li, Cs, 2족 알칼리 토금속, 희토류 금속을 포함하는 원소 주기율표의 12족 금속 및 란타넘 및 악티늄족으로 구성된 군에서 선택

된다. 또한, 알루미늄, 인듐, 칼슘, 바륨, 사마륨 및 마그네슘과 같은 금속 및 이의 조합을 사용할 수 있다. 또한, 작동 전압을 감소시키기 위하여 리튬-포함 유기금속 화합물 또는 LiF는 유기층 및 캐소드 사이에 도포할 수 있다.

[0207] 본 발명의 OLED는 당업자에게 공지된 추가의 층들을 더 포함할 수 있다. 예컨대, 양전하의 운반을 용이하게 하고 및/또는 층 상호간의 밴드갭을 매칭시키는 층을 층(2) 및 발광층(3) 사이에 적용할 수 있다. 이와는 달리, 이러한 추가의 층은 보호층의 역할을 할 수 있다. 유사한 방식에서, 음전하의 운반을 용이하게 하고 및/또는 층 상호간의 밴드갭을 매칭시키기 위하여 추가의 층들이 발광층(3) 및 층(4) 사이에 존재할 수 있다. 이와는 다르게, 이 층은 보호층의 역할을 할 수 있다.

[0208] 바람직한 실시양태에서, 본 발명 OLED는 층 (1) 내지 (5) 외에 아래 언급되는 추가의 층들 중 하나 이상을 포함한다:

- [0209] - 애노드(1) 및 정공 운반층(2) 사이에 정공 주입층;
- [0210] - 정공 운반층(2) 및 발광층(3) 사이에 전자 및/또는 엑시톤 차단층;
- [0211] - 발광층(3) 및 전자 운반층(4) 사이에 정공 및/또는 엑시톤 차단층;
- [0212] - 전자 운반층(4) 및 캐소드(5) 사이에 전자 주입층.

[0213] 그러나, 이미 상기에서 언급한 바와 같이, OLED가 언급된 층 (1) 내지 (5)를 모두 구비하지 않을 수도 있어, 예컨대 (1) (애노드), (3) (발광층) 및 (5) (캐소드) 층을 구비한 OLED도 적당한데, 이 경우 층 (2) (정공 운반층) 및 (4) (전자 운반층)의 기능은 인접 층이 담당한다. 층 (1), (2), (3) 및 (5) 또는 층 (1), (3), (4) 및 (5)를 구비하는 OLED도 적당하다.

[0214] (예컨대 전기화학적 조사를 기초로) 어떻게 적당한 재료를 선택하여야 하는지는 당업자에게 공지이다. 각 층에 적당한 재료 및 적당한 OLED 구조는 당업자에게 공지이며 예컨대 WO 2005/113704호에 개시된다.

[0215] 또한, 본 발명 OLED의 각 특정 층들은 2 이상의 층들을 포함할 수 있다. 또한, 층 (1), (2), (3), (4) 및 (5) 중 일부 또는 전부는 전하 운반체 운반 효율을 증대시키기 위하여 표면 처리되었다. 언급된 각 층들의 재료 선택은 바람직하게는 고효율 OLED를 얻음으로써 결정된다.

[0216] 본 발명 OLED는 당업자에게 공지된 방법으로 제조될 수 있다. 일반적으로, OLED는 적당한 기판 상에 개별 층들을 연속적으로 증기 증착함으로써 제조된다. 적당한 기판은 예컨대 유리 또는 중합체 필름이다. 증기 증착을 위하여, 열증발, 화학적 증기 증착 등과 같은 종래의 기술이 사용될 수 있다. 별법에서, 유기층은 적당한 용매 중의 용액 또는 분산액으로부터 코팅될 수 있는데, 이 경우 당업자에게 공지된 코팅 기술이 사용된다. 화학식 I의 1 이상의 본 발명 고리금속화 가교된 카르벤 착물 외에 OLED의 층들 중 하나에, 바람직하게는 발광층에 중합체 재료를 갖는 조성물은 일반적으로 용액 처리 공정에 의하여 층으로서 도포된다.

[0217] 일반적으로, 상이한 층들은 이하의 두께를 가진다: 애노드(2) 500~5000 Å, 바람직하게는 1000~2000 Å; 정공 운반층(3) 50~1000 Å, 바람직하게는 200~800 Å; 발광층(4) 10~1000 Å, 바람직하게는 100~800 Å; 전자 운반층(5) 50~1000 Å, 바람직하게는 200~800 Å; 캐소드(7) 200~10,000 Å, 바람직하게는 300~5000 Å. 본 발명 OLED에서 정공 및 전자의 재결합 구역의 위치 및 따라서 OLED의 발광 스펙트럼은 각 층의 상대적 두께의 영향을 받을 수 있다. 이것은 전자 운반층의 두께가 바람직하게는 전자/정공 재결합 구역이 발광층 내에 있도록 선택되어야 함을 의미한다. OLED 내의 개별 층들의 층 두께의 비는 사용되는 재료에 의존한다. 사용되는 임의의 추가의 층들의 층 두께는 당업자에게 공지이다.

[0218] 본 발명 OLED의 1 이상의 층에서, 바람직하게는 본 발명 OLED의 발광층에서 에미터 분자로서 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물을 사용하면 효율이 높고 수명이 긴 OLED를 얻을 수 있다. 본 발명 OLED의 효율은 다른 층들을 최적화함으로써 추가로 개선될 수 있다. 예컨대, Ca, Ba 또는 LiF와 같은 고효율성 캐소드를 사용할 수 있다. 성형된 기판 및 작동 전압을 감소시키거나 외부 양자 효율을 증가시키는 신규한 정공 운반 재료도 또한 본 발명 OLED에 사용될 수 있다. 또한, 상이한 층들의 에너지 준위를 조절하고 전계발광성을 완화하기 위하여 OLED에 추가의 층들이 존재할 수 있다.

[0219] 본 발명 OLED는 전계발광성이 유용한 모든 소자에 사용할 수 있다. 적당한 소자는 바람직하게는 고정식 및 이동식 영상 표시 장치, 및 또한 조명 수단으로부터 선택된다. 고정식 영상 표시 장치는 예컨대 컴퓨터의 영상 표시 장치, 텔레비전, 프린터의 영상 표시 장치, 주방 가전 및 광고판, 조명 및 정보판이다. 이동식 영상 표시 장치

는 예컨대 휴대폰, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라, 차량 및 버스와 기차의 행선지 표시에서의 영상 표시 장치이다. 조명 수단은 예컨대 LCD의 배경 조명, 야광 표면, 예컨대 야광 벽지이다.

- [0220] 또한, 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물은 역구조를 갖는 OLED에서 사용될 수 있다. 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물은 이들 역구조 OLED에서도 발광층에 바람직하게 사용된다. 역 OLED 구조 및 여기에 일반적으로 사용되는 재료는 당업자에게 공지이다.
- [0221] 상기 개시된 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물은 OLED에서의 용도 외에도 광에 의한 조사시 전자기 스펙트럼의 가시 영역에서 방출하는(광발광성) 착색제로서 사용될 수 있다.
- [0222] 따라서, 본 출원은, 중합체 재료의 대규모 착색을 위한, 상기 개시된 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도를 추가로 제공한다.
- [0223] 적당한 중합체 재료는 염화폴리비닐, 셀룰로오스 아세테이트, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리이미드, 폴리벤즈이미다졸, 멜라민 수지, 실리콘, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부타디엔, 폴리클로로부타디엔, 폴리이소프렌 및 열거된 단량체들의 공중합체이다.
- [0224] 또한, 상기 개시된 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물은 이하의 분야에서 사용될 수 있다:
- [0225] - 예컨대 천연 재료, 예컨대 종이, 울, 밀짚, 가죽, 펠트 또는 천연 섬유, 예컨대 면, 울, 실크, 주트, 사이잘, 헴프, 플렉스 또는 동물의 털(예컨대 말털) 및 이들의 변환 생성물, 예컨대 비스코스 섬유, 니트레이트 실크 또는 구리 레이온의 착색을 위한 배트 염료(들)로서 또는 배트 염료(들)에서 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0226] - 예컨대, 페인트, 바니시 및 다른 표면 코팅 조성물, 그리기 및 쓰기 목적을 위한 종이 잉크, 프린팅 잉크, 다른 잉크 및 다른 물감을 착색하기 위한 착색제로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0227] - 예컨대, 페인트, 바니시 및 다른 표면 코팅 조성물, 그리기 및 쓰기 목적을 위한 종이 잉크, 프린팅 잉크, 다른 잉크 및 다른 물감을 착색하기 위한 안료 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0228] - 예컨대, 건식 복사 시스템(제록스 공정) 및 레이저 프린터에서 전자사진에서의 안료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0229] - 높은 화학 안정성 및 광화학 안정성 및, 적절한 경우, 또한 물질의 발광성이 중요한 보안 마킹 목적을 위해 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도. 이것은 특정한 명백한 색상 효과가 달성되는 수표, 체크 카드, 은행권, 쿠폰, 문서, 신분증 등에 바람직하다.
- [0230] - 특정 색상이 달성되어야 하는 다른 색에 대한 첨가제로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도. 특히 밝은 색이 바람직하다.
- [0231] - 발광성을 이용한 물품의 기계 인식, 바람직하게는 플라스틱 재활용 등을 비롯한 분류를 위한 물품의 기계 인식을 위해 물품 제조에서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0232] - 기계 판독 가능 마킹을 위한 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 일반식 I의 시클로메탈화 가교된 카르벤 착물의 용도. 문자 숫자식 마킹 또는 바코드가 바람직하다.
- [0233] - 예컨대, 단파장 광을 더 긴 파장, 가시광선으로 전환하는 것과 같은 광의 주파수를 조정하기 위해 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0234] - 각종 표시, 정보 및 마킹 목적의 디스플레이 소자, 예컨대 패시브 디스플레이 소자, 정보 사인 및 신호등과 같은 교통 사인에서의 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0235] - 잉크젯 프린터, 바람직하게는 발광성 잉크와 같은 균질 용액에서 본 발명 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0236] - 초전도성 유기 재료의 출발 물질로서 본 발명 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0237] - 고상 발광성 마킹을 위한 본 발명 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.

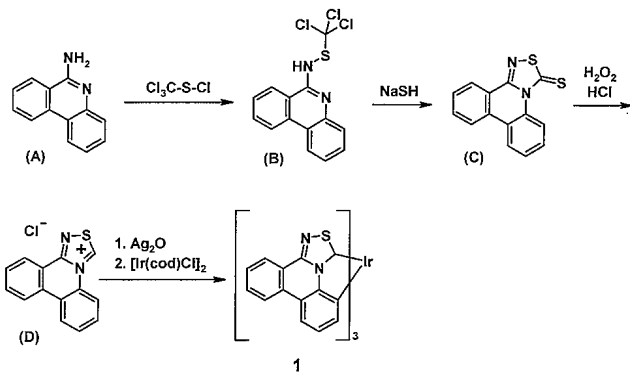
- [0238] - 장식 목적을 위한 본 발명 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0239] - 예컨대, 생화학, 의학, 엔지니어링 및 천연 과학에서 트레이서(tracer) 목적에 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도. 이러한 용도에서, 염료는 기관에 공유로 또는 2차 원자가, 예컨대 수소 결합 또는 소수성 상호작용(흡착)을 통해 결합할 수 있다.
- [0240] - 고 감광 검출 방법에서 형광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도(참조[C. Aubert, J. Funfschilling, I. Zschocke-Granacher and H. Langhals, Z. Analyt. Chem. 320 (1985) 361]).
- [0241] - 섬광 장치에서 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0242] - 광학 집광 시스템에서 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0243] - 발광성 태양 수집기에서 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도(참조[Langhals, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28 (1980) 716]).
- [0244] - 발광성 활성 디스플레이에서 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도(참조[W. Greubel and G. Baur, Elektronik 26 (1977) 6]).
- [0245] - 플라스틱의 제조를 위한 광 유도 중합을 위해 발광성 공급원에 있어서 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0246] - 예컨대, 반도체 회로의 제조에 있어서 물질 시험을 위한 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0247] - 집적 반도체 부품의 마이크로구조의 연구를 위해 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0248] - 광전도체에 있어서 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0249] - 포토그래프 공정에 있어서 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0250] - 디스플레이, 조명 또는 이미지 전환 시스템에 있어서 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도(여기서, 예컨대, 발광성 디스플레이, 브라운관 또는 형광관에서 전자, 이온 또는 UV 방사선에 의해 여기가 일어남).
- [0251] - 집적 반도체 회로의 부품으로서 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도(이 염료는 그 자체로 또는 다른 반도체와 조합되어 예컨대 에피택시(epitaxy) 형태로 사용됨).
- [0252] - 화학발광성 시스템에서, 예컨대 화학발광 조명 봉, 발광성 면역분석 또는 다른 발광성 검출 방법에서 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0253] - 바람직하게는 특정 광학적 색감이 달성되어야 하는 신호 및 다른 물품에 특성을 부여하기 위해 명각(inscription) 및 스케치 또는 다른 그래프 제품의 광학 강조를 위한 단일 색상으로서 염료 또는 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0254] - 염료 레이저에 있어서 염료 또는 발광성 염료로서, 바람직하게는 레이저 빔을 발생시키기 위한 발광성 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0255] - 예컨대, 레이저 광의 주파수를 2배 및 3배로 하기 위한 선형 광학 부품에 대한 활성 물질로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0256] - 레올로지 향상제로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.
- [0257] - 전자기 방사선의 전기 에너지로의 전환에 대한 광전지 어레이에 있어서 염료로서 사용되는 본 발명의 화학식 I의 가교된 고리금속화 카르벤 착물의 용도.

[0258] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0259] 실시예

[0260] 티아디아졸로페난트리딘 리간드를 갖는 착물(1)

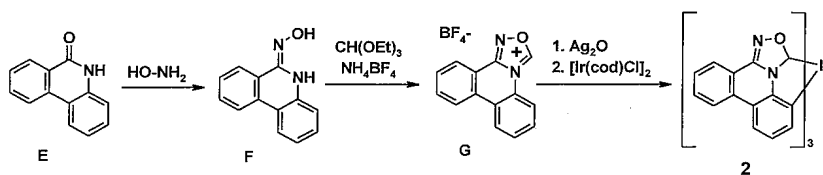


[0261]

[0262] 6-아미노페난트리딘[a) Reese, *J. Chem. Soc.* **1958**, 895; b) F. Gug, S. Bach, M. Blondel, J.-M. Vierfond, A.-S. Martin, H. Galons, *Tetrahedron* **2004**, 60, 4705)(A)은 트리클로로메탄설페닐 클로라이드($\text{Cl}_3\text{C-S-Cl}$, Na_2CO_3 , Et_2O , H_2O)와의 반응에 의하여(J.A. Mitchell, D.H. Reid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 499와 유사) 6-트리클로로메틸티오아미노페난트리딘(B)으로 전환된다. 1,2,4-티아디아졸로[4,3-f]페난트리딘-5-티온(C)을 얻기 위한 고리화는 황화수소나트륨으로 계속된다(K.T. Potts, R. Armbruster, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1846). 산성 수용액에서 과산화수소와의 반응[a) A. Takamizawa, H. Harada, *Chem. Pharm. Bull.* **1974**, 22, 2818; b) J.L. Charlton et al, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 302; c) Y Yano, Y. Tamura, W. Tagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 740]으로 1,2,4-티아디아졸로[4,3-페난트리딘] 클로라이드(D)를 얻고, 이것을 WO 2007/088093호(착물 합성 방법 B)에 개시된 공정(Ag_2O , $\text{MeOH} \rightarrow [\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, 메시틸렌)에 의하여 착물 1로 전환시킨다.

[0263] ESI-MS: $m/z = 898$ ($\text{M}+\text{H}^+$ 에 대한 계산치: 898).

[0264] 옥사디아졸로페난트리딘 리간드를 갖는 착물(2)



[0265]

[0266] 6(5H)-페난트리딘 E를 히드록실아민에 의하여 옥심 F로 전환시킨다(Baltrushis, R.S., Mitskyavichyus, V. Yu.; Bilinskaite, I. Ch.; Zolotoyabko, R. M., Liepin'sh, E. E.; *Chem. Heterocycl. Compd.* **1990**, 26, 918과 유사). 1,2,4-옥사디아졸[4,3-f]페난트리딘 염 G를 얻기 위한 고리화는 트리에틸 오르토포르메이트 및 암모늄 테트라플루오로보레이트로 계속된다(WO 2005/019373호와 유사). 이 리간드 전구체를 WO 2007/088093호(착물 합성 방법 B)에 개시된 공정(Ag_2O , $\text{MeOH} \rightarrow [\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, 메시틸렌)에 의하여 착물 2로 전환시킨다.

[0267] ESI-MS: 850 ($\text{M}+\text{H}^+$ 에 대한 계산치: 850).