



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0053273  
C09K 11/06 (2006.01) (43) 공개일자 2007년05월23일

(21) 출원번호	10-2007-7006199	(87) 국제공개번호	WO 2006/018292
(22) 출원일자	2007년03월16일	(43) 공개일자	2007년05월23일
심사청구일자	없음		
번역문 제출일자	2007년03월16일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2005/008913	(87) 국제공개번호	WO 2006/018292
국제출원일자	2005년08월17일	국제공개일자	2006년02월23일

(30) 우선권주장 10 2004 040 005.9 2004년08월18일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트  
독일 데-67056 루트빅샤펜

(72) 발명자 볼트 마르쿠스  
독일 덤슈타인 67246, 슈탈베거 슈트라쎄 7  
에겐 마르티나  
독일 도젠하임 69221 하이델베르거 슈트라쎄 55  
바겐블라슈트 게르하르트  
독일 바헨하임 67157 암 주데낙커 8  
카홀 클라우스  
독일 루트빅스하펜 67059 하이니그슈트라쎄 17-19  
렌나르츠 크리스티안  
독일 쉬퍼슈다트 67105 한스-퍼만 슈트라쎄 24  
되츠 플로리안  
독일 하이델베르그 69120 케플러슈트라쎄 14  
노르트 시몬  
독일 뢰머베르그 67354 마른하이머 베그 9  
슈미트 한스-베르너  
독일 베이루트 95447 유니버시티스트슈트라쎄 30  
텔라크카트 무쿤단  
독일 베이루트 95445 후젠거트슈트라쎄 41  
코발스키 볼프강  
독일 브라운쉬바이그 38116 도로테-에르슬레벤-슈트라쎄 41비  
쉴트크베크히트 크리스티안  
독일 브라운쉬바이그 38112 하임가르텐 12  
배테 마르쿠스  
독일 쿨메인 95508 술슈트라쎄 5  
요하네스 한스-헤르만  
독일 브라운쉬바이그 38124 뢰리케슈트라쎄 10

(74) 대리인 김진희  
강승옥

전체 청구항 수 : 총 23 항

**(54) OLED에 사용하기 위한 중합체 매트릭스에 매립된 전이금속-카르벤 착물****(57) 요약**

본 발명은 적어도 하나의 전이 금속-카르벤 착물을 포함하는 중합체를 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용하는 용도, 적어도 하나의 선택된 전이 금속-카르벤 착물을 포함하는 중합체, 본 발명의 중합체를 제조하는 방법, 본 발명에 따라 사용된 적어도 하나의 중합체 또는 본 발명의 적어도 하나의 중합체를 포함하는 발광 층, 본 발명의 발광 층을 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED), 및 본 발명의 발광 층 다이오드를 포함하는 장치에 관한 것이다.

**대표도**

도 1

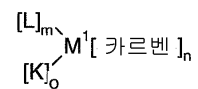
**특허청구의 범위****청구항 1.**

적어도 하나의 중합체 및

하기 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물

을 포함하는 중합체를 유기 발광 다이오드에 사용하는 용도:

화학식 I



상기 식에서, 기호들은 다음과 같은 의미를 지닌다:

$M^1$ 은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

카르벤은 무전하성 또는 1가 음이온성의 1 자리, 2 자리 또는 3 자리일 수 있는 카르벤 리간드이며, 또한 비스카르벤 또는 트리스카르벤 리간드일 수 있고;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이며, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있으며;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드이고;

n은 카르벤 리간드들의 수이고, 적어도 1이며,  $n > 1$ 인 경우에 화학식 I의 착물에서 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

$o$ 는 리간드 K의 수이고,  $o$ 는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

여기서  $n + m + o$ 의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수, 각각의 리간드 카르벤, L 및 K로 채워진 배위 자리의 수, 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단  $n$ 은 적어도 1이고; 여기서 적어도 하나의 중합체는 폴리(N-비닐카르바졸) 또는 폴리실란이 아니다.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 중합체는 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물과 적어도 하나의 중합체를 포함하는 혼합물인 것인 용도.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물은 적어도 하나의 중합체에 공유 결합되는 것인 용도.

## 청구항 4.

제2항 또는 제3항에 있어서, 중합체는 폴리-p-페닐렌-비닐렌 및 이의 유도체, 폴리티오펜 및 이의 유도체, 폴리플루오렌 및 이의 유도체, 폴리플루오로안센 및 이의 유도체 및 플리아세틸렌 및 이의 유도체, 폴리스티렌 및 이의 유도체, 폴리(메트)아크릴레이트 및 이의 유도체 및 전술한 중합체의 단량체 단위들을 포함하는 공중합체로 구성된 군에서 선택되는 것인 용도.

## 청구항 5.

제3항 또는 제4항에 있어서, 중합체에 적어도 하나의 전이 금속 착물이 공유 결합되는 과정은 적어도 하나의 전이 금속 착물과 중합체 간의 적어도 하나의 직접적인 공유 결합을 통하여, 바람직하게는 단일 결합, 이중 결합,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R)-$ ,  $-CON(R)-$ ,  $-N=N-$ ,  $-CO-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-O-C(O)-$  기(여기서, R은 수소, 알킬 또는 아릴임)을 통하여 일어나거나, 또는 링커, 바람직하게는  $C_1-C_{15}$ -알킬렌 기를 통하여 일어나거나(여기서, 알킬렌 기의 하나 이상의 메틸렌기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R)-$ ,  $-CON(R)-$ ,  $-CO-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-O-C(O)-$   $-N=N-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$  기에 의해 치환되어 화학적으로 수행 가능한 라디칼을 형성하며, 이 알킬렌 기는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 할로젠, CN, 또는  $CO_2$ 에 의해 치환될 수 있으며, 이때 R은 수소, 알킬 또는 아릴임); 또는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 할로젠, CN 또는  $NO_2$ 와 같은 치환체에 의해 치환될 수 있는 링커  $C_6-C_{18}$ -아릴렌 기를 통하여 일어나는 것인 용도.

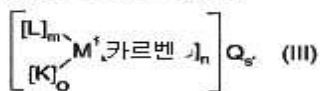
## 청구항 6.

제2항 또는 제4항에 있어서, 중합체는 제1항에 청구된 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물을 적어도 하나의 중합체와 혼합하여 제조할 수 있는 것인 용도.

## 청구항 7.

제3항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 중합체는 하나 이상의 리간드 K, L 또는 카르벤에 공유 결합하는 하나 이상의 Q 작용화된 화학식 III의 적어도 하나의 전이 금속 착물을 적어도 하나의 작용화된 중합체, "중합체"-(T)<sub>p</sub>,와 반응시켜 제조할 수 있는 것인 용도:

### 화학식 III



상기 식에서, 기호들은 다음과 같은 의미를 지닌다:

$M^1$ 은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

카르벤은 무전하성 또는 1가 음이온성의 1 자리, 2 자리 또는 3 자리일 수 있는 카르벤 리간드이며, 또한 비스카르벤 또는 트리스카르벤 리간드일 수 있고;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이며, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있으며;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드이고;

n은 카르벤 리간드들의 수이고, 적어도 1이며,  $n > 1$ 인 경우에 화학식 I의 착물에서 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

o는 리간드 K의 수이고, o는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

여기서  $n + m + o$ 의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수, 각각의 리간드 카르벤, L 및 K로 채워진 배위 자리의 수, 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단 n은 적어도 1이고, 그리고

Q와 T는 공유 결합을 형성하도록 서로 연결될 수 있는 라디칼이며, 여기서 라디칼 Q는 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나에 결합하며, 라디칼 T는 중합체의 말단 기 또는 중심 단위에 공유 결합하며;

$s'$ 는 1 내지 3의 정수이며,  $s' > 1$ 의 경우에, Q 기는 동일한 리간드 또는 다른 리간드 K, L 또는 카르벤, 바람직하게는 카르벤에 결합하고;

$p'$ 는 중합체 중의 라디칼 T의 수이고,  $p'$ 는 중합체의 분자량에 좌우되며,  $p'$ 는, 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내는 경우, 사용된 전이 금속 착물의 양이 중합체 및 전이 금속 착물의 전체량을 기준으로 일반적으로 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 20 중량%이고, 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내지 못하는 경우, 전이 금속 착물의 양이 중합체 및 전이 금속 착물의 전체량을 기준으로 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 35 중량%인 양이 되도록 선택된다.

### 청구항 8.

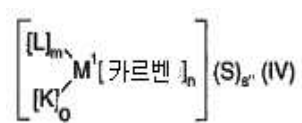
제7항에 있어서, Q와 T는 할로젠, 예를 들면 Br, I 또는 Cl, 알킬설포닐옥시, 예를 들면 트리플루오로메탄설포닐옥시, 아릴설포닐옥시, 예를 들면 톨루엔설포닐옥시, 붕소-함유 라디칼, OH, COOH, 활성화된 카르복실 라디칼, 예를 들면 산 할라이드, 산 무수물 또는 에스테르,  $-N \equiv N^+ X^-$ (여기서,  $X^-$ 는 할라이드, 예를 들면  $Cl^-$  또는  $Br^-$ ), SH,  $SiR_2^+ X^-$  및 NHR(여기서, R 및 R'는 각각 수소, 아릴 또는 알킬임)로 구성된 군에서 선택되며, 그리고 전술한 라디칼들은 단일 결합을 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 직접 결합할 수 있거나, 또는 링커  $-(CR'_2)_q-$ (여기서, R'

는 각각, 서로 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이며 q는 1 내지 15이고, 링커  $-(CR'_2)_q-$ 의 하나 이상의 메틸렌기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R)-$ ,  $-CON(R)-$ ,  $-CO-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-O-C(O)-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$ 로 치환될 수 있으며, 이 때 R은 수소, 아릴 또는 알킬임을 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 결합할 수 있거나, 또는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 할로젠, CN 또는  $NO_2$ 와 같은 치환체에 의해 치환될 수 있는 링커로서  $C_6-C_{18}$  아릴렌기를 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 결합할 수 있는 것인 용도.

## 청구항 9.

제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체에 공유 결합하는 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물을 포함하는 중합체는 중합-활성기를 지닌 단량체와 S가 하나 이상의 리간드 K, L 또는 카르벤에 결합되는 화학식 IV의 공단량체를 공중합시킴으로써 제조할 수 있는 것인 용도.

화학식 IV



상기 식에서, 기호들은 다음의 의미를 지닌다:

$M^1$ 은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

카르벤은 무전하성 또는 1가 음이온성의 1 자리, 2 자리 또는 3 자리일 수 있는 카르벤 리간드이며, 또한 비스카르벤 또는 트리스카르벤 리간드일 수 있고;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이며, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있으며;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드이고;

n은 카르벤 리간드들의 수이고, 적어도 1이며,  $n > 1$ 인 경우에 화학식 I의 착물에서 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

o는 리간드 K의 수이고, o는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

여기서  $n + m + o$ 의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수, 각각의 리간드, L 및 K로 채워진 배위 자리의 수, 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단 n은 적어도 1이고;

S는 단량체의 중합-활성 기에 의해 중합될 수 있는 기로서 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 결합하며;

$s''$ 는 1 내지 3의 정수이며,  $s'' > 1$ 의 경우에, S 기는 동일한 리간드 또는 다른 리간드 K, L 또는 카르벤에 결합한다.

## 청구항 10.

제9항에 있어서, 중합-활성 기들 및 이 중합-활성 기들과 중합할 수 있는 S기는 포르밀 기, 포스포늄기, 할로젠 기, 예를 들면 Br, I, Cl, 비닐 기, 아크릴로일 기, 메타크릴로일 기, 할로메틸 기, 아세토니트릴 기, 알킬설폰닐옥시 기, 예를 들면 트리플루오로메탄설폰닐옥시 기, 아릴설폰닐옥시 기, 예를 들면 톨루엔설폰닐옥시 기, 알데히드 기, OH 기, 알콕시 기, COOH 기, 활성화된 카르복실 기, 예를 들면 산 할라이드, 산 무수물 또는 에스테르, 알킬 포스포네이트 기, 설포늄 기 및 붕소-함유 라디칼로 구성된 군에서 선택되는 것인 용도.

### 청구항 11.

제10항에 있어서, 기들은 할로젠 기, 알킬설폰닐옥시 기, 아릴설폰닐옥시 기 및 붕소-함유 기 중에서 선택되는 것인 용도.

### 청구항 12.

제7항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 있어서, 반응은 스즈키 커플링 반응, 쿠마다 커플링 반응 또는 야마모토 커플링 반응에 의해 수행하는 것인 용도.

### 청구항 13.

제1항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서, 중합제는 이미터 물질로서 사용하는 것인 용도.

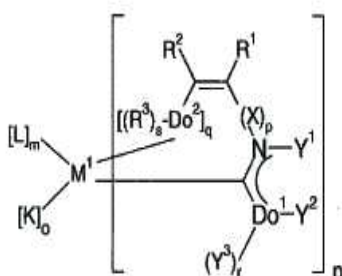
### 청구항 14.

폴리-p-페닐렌-비닐렌 및 이의 유도체, 폴리티오펜 및 이의 유도체, 폴리플루오렌 및 이의 유도체, 폴리플루오로안센 및 이의 유도체 및 플리아세틸렌 및 이의 유도체, 폴리스티렌 및 이의 유도체, 폴리(메트)아크릴레이트 및 이의 유도체 및 전술한 중합체의 단량체 단위를 포함하는 공중합체로 구성된 군에서 선택되는 적어도 하나의 중합체; 및

하기 화학식 IB의 적어도 하나의 전이 금속 착물

을 포함하는 중합체:

화학식 IB



상기 식에서, 기호들은 다음의 의미를 지닌다:

M¹은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이며, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있고;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드이며;

n은 카르벤 리간드들의 수이고, 적어도 2이며, 화학식 I의 착물에서 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

o는 리간드 K의 수이고, o는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

여기서  $n + m + o$ 의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수, 각각의 리간드 카르벤, L 및 K로 채워진 배위 자리의 수, 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단 n은 적어도 2이며;

$Do^1$ 는 C, P, N, O 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며, 바람직하게는 P, N, O 및 S, 특히 바람직하게는 N이고;

$Do^2$ 는 C, N, P, O 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며;

r은  $Do^1$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^1$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^1$ 가 O 또는 S인 경우 0이고;

s는  $Do^2$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^2$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^2$ 가 O 또는 S인 경우 0이고;

X는 실릴렌, 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 알케닐렌으로 구성된 군에서 선택되는 스페이서이며, 바람직하게는 알킬렌 또는 아릴렌이며, 특히 바람직하게는  $C_1-C_3$  알킬렌 또는  $C_6-1,4$ -아릴렌(여기서, 추가의 4개의 탄소 원자 중 적어도 하나는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 i-프로필 기에 의해 치환될 수 있거나, 또는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오 기 및 SCN으로 구성된 군에서 선택된 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 기에 의해 치환될 수 있음), 매우 특히 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌 또는 1,4-페닐렌이며;

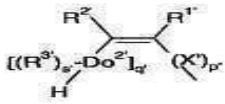
p는 0 또는 1, 바람직하게는 0이며;

q는 0 또는 1, 바람직하게는 0이고;

$Y^1$  및  $Y^2$ 는 함께 도너 원자  $Do^1$ 와 질소 원자 N 사이에 브릿지를 형성하되, 이 브릿지는 적어도 2개의 원자, 바람직하게는 2개 또는 3개의 원자, 특히 바람직하게는 2개의 원자를 지니며, 이들 중 적어도 하나는 탄소 원자이고 적어도 하나의 추가 원자는 바람직하게는 질소 원자이고, 상기 브릿지는 포화될 수 있거나 또는 불포화될 수 있으며, 바람직하게는 불포화될 수 있으며, 상기 브릿지에서 적어도 2개의 원자는 치환될 수 있거나 또는 비치환될 수 있고, 상기 브릿지가 2개의 탄소 원자를 지니고 포화된 경우, 2개의 탄소 원자 중 적어도 하나는 치환되며;  $Y^1$  및  $Y^2$  기상의 치환체들은 함께 전체적으로 3개 내지 5개의 원자를 지니고 이들 원자 중 1개 또는 2개의 원자가 이중 원자이며 나머지 원자들이 탄소 원자인 브릿지를 형성하여,  $Y^1$ 과  $Y^2$ 는 이 브릿지와 함께 5원 내지 7원으로 이루어진 고리를 형성할 수 있으며, 이 고리는 2개의 이중 결합을 가질 수 있고, 또는 6원 또는 7원으로 이루어진 고리인 경우에는 3개의 이중 결합을 가질 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있고 또한 이중 원자를 함유할 수 있으며;

$Y^3$ 은 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이거나,

또는

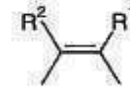


이고,

상기 식에서  $Do^2$ ,  $q$ ,  $s$ ,  $R^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X$  및  $p$ 는 독립적으로  $Do^2$ ,  $q$ ,  $s$ ,  $R^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X$  및  $p$ 에서 정의한 것과 동일한 의미를 지니고;

$R^1$ 와  $R^2$ 는 각각, 서로 독립적으로, 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬 라디칼, 헤테로아릴 라디칼 또는 아릴 라디칼이거나; 또는

$R^1$ 와  $R^2$ 는 함께 전체적으로 3개 내지 5개의 원자, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 형성하며, 이 원자들 중 1개



또는 2개의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N이며, 나머지 원자들은 탄소 원자가 되어, 기는 5원 내지 7원, 바람직하게는 6원의 고리를 형성하며, 이 고리는 이미 존재하는 이중 결합과는 별도로 1개의 이중 결합을 지니거나 또는 6원 또는 7원의 고리 경우 2개의 추가 이중 결합을 지닐 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있고 이중 원자, 바람직하게는 N을 포함할 수 있고, 바람직한 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환되거나 비치환되어 있고 또한 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있는 추가의 고리, 바람직하게는 6원 방향족 고리와 융합되어 있는 6원 방향족 고리이며;

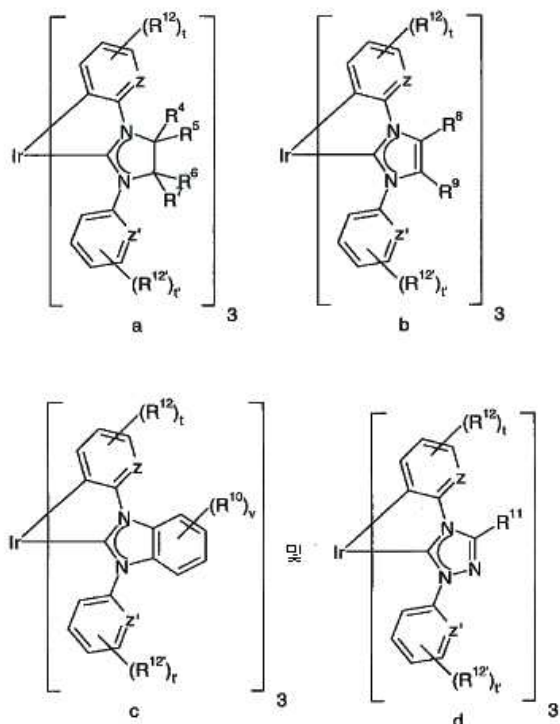
$R^3$ 은 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이고;

여기서 적어도 하나의 중합체는 화학식 IB의 전이 금속 착물과 함께 혼합물의 형태로 존재할 수 있거나 또는 화학식 IB의 전이 금속 착물에 공유 결합할 수 있다.

## 청구항 15.

제14항에 있어서, 화학식 IB의 전이 금속 착물은 하기 화학식 IBa, IBb, IBc 및 IBd의 전이 금속 착물로 구성된 군에서 선택되는 것인 중합재:





상기 식에서, 기호는 다음의 의미를 지닌다:

Z, Z'는 서로 동일하거나 서로 다른 것으로서 각각 CH 또는 N이며;

$R^{12}$ 와  $R^{12'}$ 는 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서 각각은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 라디칼, 바람직하게는 알킬 또는 아릴 라디칼이며, 또는 2개의 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 함께 융합된 고리를 형성하며, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수도 있고, 바람직하게는 2 개의 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 함께 융합된 방향족  $C_6$  고리를 형성하며, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 실시가능한 융합 방식에 의해 융합할 수 있으며, 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수 있고; 또는  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 Br 또는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 아릴옥시기, 티오 기 및 SCN로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이며;

t와 t'는 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서, 바람직하게는 서로 동일하며, 이것은 각각 0 내지 3이며, t 또는 t' > 1 인 경우, 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 서로 동일하거나 또는 서로 다르며; t 또는 t'가 바람직하게는 0 또는 1이고, t 또는 t'가 1 인 경우, 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 카르벤 탄소 원자에 인접한 질소 원자에 결합하는 지점에 대해서 오르토, 메타 또는 파라 위치로 존재하며; 여기서  $R^{12}$  및  $R^{12'}$ 를 함유할 수도 있는 아릴 라디칼은 존재하는 임의의  $R^{12}$  및  $R^{12'}$ 외에도 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기를 지닐 수 있고;

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{11}$ 은 각각 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 또는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 치환체(할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 아민 라디칼, 아마이드 라디칼,  $CH_2F$  기,  $CHF_2$  기,  $CF_3$  기, CN 기, 티오 기 및 SCN 기로부터 선택되는 것이 바람직함)이며, 바람직하게는 수소, 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴이고; 화학식 a의 기에서 라디칼  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , 또는  $R^7$  중 1개 또는 2 개, 화학식 b의 기에서 라디칼  $R^8$  또는  $R^9$  중 1개 또는 2개, 및 화학식 d의 기에서 라디칼  $R^{11}$ 은 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환될 수 있거나, 또는 화학식 a 및 b의 기들의 경우에는 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또

는 2 개의 기들에 의해 치환될 수 있으며; 바람직하게는 화학식 b의 기에서 라디칼  $R^8$  또는  $R^9$  중 1개 또는 2개 및 화학식 d의  $R^{11}$ 라디칼은 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환되거나, 또는 화학식 b의 기 경우에는 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기에 의해 치환되며;

$R^{10}$ 은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐이며, 바람직하게는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴이며, 또는 2개의 라디칼  $R^{10}$ 은 함께 융합된 고리를 형성하는데, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있으며, 바람직하게는 2 개의 라디칼  $R^{10}$ 은 함께 융합된 방향족  $C_6$  고리를 형성하며, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 실시가능한 융합 방식에 의해 융합될 수 있으며, 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수 있고; 또는  $R^{10}$ 은 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오 기 및 SCN으로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이고;

$v$ 는 0 내지 4이며, 바람직하게는 0, 1, 또는 2이며, 특히 더욱 바람직하게는 0이며, 여기서  $v$ 가 0인 경우,  $R^{10}$ 에 의해 치환될 수 있는 화학식 c에서 아릴 라디칼의 4개의 탄소 원자는 수소 원자를 지닐 수 있으며 화학식 c 기의 아릴 라디칼은 존재하는 임의의 라디칼  $R^{10}$ 외에도 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기를 지닐 수 있다.

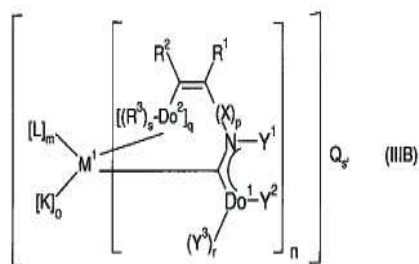
## 청구항 16.

제14항 또는 제15항에 청구된 화학식 IB의 적어도 하나의 전이 금속 착물을 제14항에 청구된 적어도 하나의 중합체와 혼합함으로써 화학식 IB의 적어도 하나의 금속 착물과 적어도 하나의 중합체와의 혼합물의 형태로 제14항 또는 제15항에 따른 중합체를 제조하는 방법.

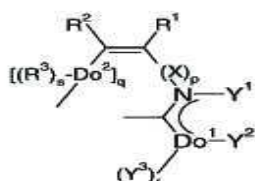
## 청구항 17.

화학식 II의 하나 이상의 리간드 K, 리간드 L 또는 카르벤에 Q 라디칼이 각각 공유 결합하고 있는 하나 이상의 Q에 의해 작용화 되어있는 하기 화학식 IIIB의 적어도 하나의 전이 금속과 적어도 하나의 작용화된 중합체, "중합체"-(T)<sub>p</sub>를 반응시킴으로써 중합체가 전이 금속에 공유 결합하고 있는 제14항 또는 제15항에 따른 중합체를 제조하는 방법:

화학식 IIIB



화학식 II



상기 식에서, 기호들은 다음의 의미를 지닌다:

$M^1$ 은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이며, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있고;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드이며;

n은 카르벤 리간드들의 수이고, 적어도 2이며, 화학식 IIIB의 착물에서 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

o는 리간드 K의 수이고, o는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

여기서  $n + m + o$ 의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수, 각각의 리간드 카르벤, L 및 K로 채워진 배위 자리의 수, 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단 n은 적어도 2이며; 그리고

$Do^1$ 는 C, P, N, O 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며, 바람직하게는 P, N, O 및 S, 특히 바람직하게는 N이며;

$Do^2$ 는 C, N, P, O 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이고;

r은  $Do^1$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^1$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^1$ 가 O 또는 S인 경우 0이며;

s는  $Do^2$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^2$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^2$ 가 O 또는 S인 경우 0이고;

X는 실릴렌, 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 알케닐렌으로 구성된 군에서 선택되는 스페이서이며, 바람직하게는 알킬렌 또는 아릴렌이며, 특히 바람직하게는  $C_1-C_3$  알킬렌 또는  $C_6-1,4$ -아릴렌(여기서, 추가의 4개의 탄소 원자 중 적어도 하나는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 i-프로필 기에 의해 치환될 수 있거나, 또는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아미드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오 기 및 SCN으로 구성된 군에서 선택된 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 기에 의해 치환될 수 있음), 매우 특히 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌 또는 1,4-페닐렌이며;

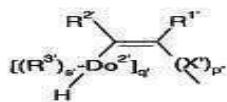
p는 0 또는 1, 바람직하게는 0이며;

q는 0 또는 1, 바람직하게는 0이고;

$Y^1$  및  $Y^2$ 는 함께 도너 원자  $Do^1$ 와 질소 원자 N 사이에 브릿지를 형성하되, 이 브릿지는 적어도 2개의 원자, 바람직하게는 2개 또는 3개의 원자, 특히 바람직하게는 2개의 원자를 지니며, 이들 중 적어도 하나는 탄소 원자이고 적어도 하나의 추가 원자는 바람직하게는 질소 원자이고, 상기 브릿지는 포화될 수 있거나 또는 불포화될 수 있으며, 바람직하게는 불포화될 수 있고, 상기 브릿지에서 적어도 2개의 원자는 치환될 수 있거나 또는 비치환될 수 있으며, 상기 브릿지가 2개의 탄소 원자를 지니고 포화된 경우, 2개의 탄소 원자 중 적어도 하나는 치환되며;  $Y^1$  및  $Y^2$  기상의 치환체들은 함께 전체적으로 3개 내지 5개의 원자를 지니고 이들 원자 중 1개 또는 2개의 원자가 이중 원자일 수 있고 나머지 원자들이 탄소 원자인 브릿지를 형성하여,  $Y^1$ 과  $Y^2$ 는 이 브릿지와 함께 5원 내지 7원으로 이루어진 고리를 형성할 수 있으며, 이 고리는 2개의 이중 결합을 가질 수 있고, 또는 6원 또는 7원으로 이루어진 고리인 경우에는 3개의 이중 결합을 가질 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있고 또한 이중 원자를 함유할 수 있으며;

$Y^3$ 은 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이거나,

또는

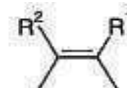


이고,

상기 식에서  $Do^{2'}$ ,  $q'$ ,  $s'$ ,  $R^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X'$  및  $p'$ 는 독립적으로  $Do^2$ ,  $q$ ,  $s$ ,  $R^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X$  및  $p$ 에서 정의한 것과 동일한 의미를 지니고;

$R^1$ 과  $R^2$ 는 각각, 서로 독립적으로, 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬 라디칼, 헤테로아릴 라디칼 또는 아릴 라디칼이거나; 또는

$R^1$ 과  $R^2$ 는 함께 전체적으로 3개 내지 5개의 원자, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 형성하며, 이 원자들 중 1개



또는 2개의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N이며, 나머지 원자들은 탄소 원자가 되어,  $q$ 는 5원 내지 7원, 바람직하게는 6원의 고리를 형성하며, 이 고리는 이미 존재하는 이중 결합과는 별도로 1개의 이중 결합을 지닐 수 있거나 또는 6원 또는 7원의 고리 경우 2개의 추가 이중 결합을 지닐 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있으며 이중 원자, 바람직하게는 N을 포함할 수 있고, 바람직한 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환되거나 비치환되어 있고 또한 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있는 추가의 고리, 바람직하게는 6원 방향족 고리와 융합되어 있는 6원 방향족 고리이며;

$R^3$ 은 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이고;

$Q$ 와  $T$ 는 공유 결합을 형성하도록 서로 연결될 수 있는 라디칼이며, 여기서 라디칼  $Q$ 는 리간드  $L$ , 리간드  $K$  또는 리간드 카르벤 중 하나에 결합하며, 라디칼  $T$ 는 중합체의 말단기 또는 중심 단위에 공유 결합하고 있으며,

$s'$ 는 1 내지 3의 정수이며,  $s' > 1$ 의 경우에,  $Q$  기는 동일한 리간드 또는 다른 리간드  $K$ ,  $L$  또는 카르벤, 바람직하게는 카르벤에 결합하고;

$p'$ 는 중합체 중의 라디칼  $T$ 의 수이고,  $p'$ 는 중합체의 분자량에 의존하며,  $p'$ 는, 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내는 경우, 사용된 전이 금속 착물의 양이 중합체 및 전이 금속 착물의 전체량을 기준으로 일반적으로 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 20 중량%이며, 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내지 않는 경우, 전이 금속 착물의 양이 중합체 및 전이 금속 착물의 전체량을 기준으로 일반적으로 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 35 중량%인 양이 되도록 선택된다.

## 청구항 18.

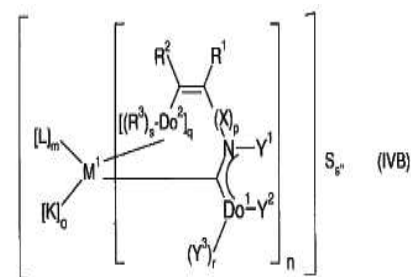
제17항에 있어서,  $Q$ 와  $T$ 는 할로젠, 예를 들면  $Br$ ,  $I$  또는  $Cl$ , 알킬설폰옥시, 예를 들면 트리플루오로메탄설폰옥시, 아릴설폰옥시, 예를 들면 톨루엔설폰옥시, 붕소-함유 라디칼,  $OH$ ,  $COOH$ , 활성화된 카르복실 라디칼, 예를 들면 산 할라이드, 산 무수물 또는 에스테르,  $-N \equiv N^+ X^-$  (여기서,  $X^-$ 는 할라이드, 예를 들면  $Cl^-$  또는  $Br^-$ 임),  $SH$ ,  $SiR_2^2 X$  및  $NHR$  (여기서,  $R$  및  $R^2$ 는 각각 수소, 아릴 또는 알킬임)로 구성된 군에서 선택되며, 그리고 전술한 라디칼들은 리간드  $L$ ,  $K$  또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 단일 결합을 통하여 직접 결합할 수 있거나, 또는 링커  $-(CR'_2)_q-$  (여기서,  $R'$ 는 각각, 서로 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이며,  $q$ 는 1 내지 15이고, 링커  $-(CR'_2)_q-$ 의 하나 이상의 메틸렌

기는 -O-, -S-, -N(R)-, -CON(R)-, -CO-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환될 수 있으며. 이때 R은 수소, 아릴 또는 알킬임을 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 결합할 수 있거나, 또는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 할로젠, CN 또는 NO<sub>2</sub>와 같은 치환체에 의해 치환될 수 있는 링커로서 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴렌기를 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 결합할 수 있는 것인 방법.

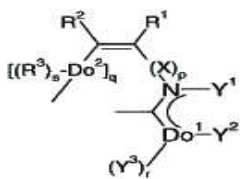
## 청구항 19.

제14항 또는 제15항에 있어서, S 기가 하기 화학식 II의 하나 이상의 리간드 K, L, 또는 카르벤 리간드에 결합하고 있는 하기 화학식 IVB의 공단량체와 중합-활성 기를 지닌 단량체를 공중합시킴으로써 중합체에 공유 결합한 화학식 IB의 적어도 하나의 전이 금속 착물을 포함하는 중합체를 제조하는 방법:

화학식 IVB



화학식 II



상기 식에서, 기호들은 다음의 의미를 지닌다:

M<sup>1</sup>은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이며, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있고;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드이며;

n은 카르벤 리간드의 수이고, 적어도 2이며, 화학식 I의 착물에서 이 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는 ≥ 1일 수 있으며, m > 1인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

o는 리간드 K의 수이고, o는 0 또는 ≥ 1일 수 있으며, o > 1인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

여기서 n + m + o의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수, 각각의 리간드 카르벤, L 및 K로 채워진 배위 자리의 수, 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단 n은 적어도 2이며, 그리고

Do<sup>1</sup>는 C, P, N, O 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며, 바람직하게는 P, N, O 및 S이며, 특히 바람직하게는 N이며;

Do<sup>2</sup>는 C, N, P, O 및 S로 구성된 군에서 선택한 도너 원자이고;

r은 Do<sup>1</sup>가 C인 경우 2이고, Do<sup>1</sup>가 N 또는 P인 경우 1이고, Do<sup>1</sup>가 O 또는 S 인 경우 0이고;

s는 Do<sup>2</sup>가 C인 경우 2이고, Do<sup>2</sup>가 N 또는 P인 경우 1이고, Do<sup>2</sup>가 O 또는 S 인 경우 0이며;

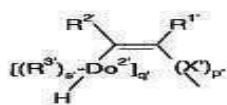
X는 실릴렌, 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 알케닐렌으로 구성된 군에서 선택되는 스페이서며, 바람직하게는 알킬렌 또는 아릴렌이며, 특히 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 알킬렌 또는 C<sub>6</sub>-1,4-아릴렌(여기서, 추가의 4개의 탄소 원자 중 적어도 하나는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 i-프로필 기에 의해 치환될 수 있거나, 또는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>, CN, 티오 기 및 SCN으로 구성된 군에서 선택된 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 기에 의해 치환될 수 있음), 매우 특히 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌 또는 1,4-페닐렌이고;

p는 0 또는 1, 바람직하게는 0이며;

q는 0 또는 1, 바람직하게는 0이고;

Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 함께 도너 원자 Do<sup>1</sup>와 질소 원자 N 사이에 브릿지를 형성하되, 이 브릿지는 적어도 2개의 원자, 바람직하게는 2개 또는 3개의 원자, 특히 바람직하게는 2개의 원자를 지니며, 이들 중 적어도 하나는 탄소 원자이고 적어도 하나의 추가 원자는 바람직하게는 질소 원자이고, 상기 브릿지는 포화될 수 있거나 또는 불포화될 수 있으며, 바람직하게는 불포화될 수 있으며, 상기 브릿지에서 적어도 2개의 원자는 치환될 수 있거나 또는 비치환될 수 있고, 상기 브릿지가 2개의 탄소 원자를 지니고 포화된 경우, 2개의 탄소 원자 중 적어도 하나가 치환되며; Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>기상의 치환체들은 함께 전체적으로 3개 내지 5개의 원자를 지니고 이들 원자 중 1개 또는 2개의 원자가 이중 원자일 수 있고 나머지 원자들이 탄소 원자인 브릿지를 형성함으로써, Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>는 이 브릿지와 함께 5원 내지 7원으로 이루어진 고리를 형성할 수 있으며, 이 고리는 2개의 이중 결합을 지닐 수 있거나 또는 6원 또는 7원의 고리 경우에는 3개의 이중 결합을 가질 수도 있으며 이 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있고 또한 이중 원자를 함유하며;

Y<sup>3</sup>은 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐 라디칼이며; 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이거나, 또는

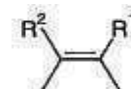


이고,

상기 식에서 Do<sup>2</sup>, q', s', R<sup>3</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X 및 p'는 독립적으로 Do<sup>2</sup>, q, s, R<sup>3</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X 및 p에서 정의한 것과 동일한 의미를 지니고;

R<sup>1</sup>와 R<sup>2</sup>는 각각, 서로 독립적으로, 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬 라디칼, 헤테로아릴 라디칼 또는 아릴 라디칼이거나; 또는

R<sup>1</sup>와 R<sup>2</sup>는 함께 전체적으로 3개 내지 5개의 원자, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 형성하며, 이 원자들 중 1개



또는 2개의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N일 수 있으며, 나머지 원자들은 탄소 원자가 되어, 기는 5원 내지 7원, 바람직하게는 6원의 고리를 형성하며, 이 고리는 이미 존재하는 이중 결합과는 별도로 1개의 이중 결합을 지니

거나 또는 6원 또는 7원의 고리 경우 2개의 추가 이중 결합을 지닐 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있으며 이중 원자, 바람직하게는 N을 포함할 수 있고, 바람직한 고리로는 알킬 또는 아릴기에 의해 치환되거나 비치환되어 있고 또한 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있는 추가의 고리, 바람직하게는 6원 방향족 고리와 융합되어 있는 6원 방향족 고리이며;

$R^3$ 은 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이고;

S는 단량체의 중합-활성 기와 중합될 수 있는 기로서 리간드 L, K, 또는 카르벤중 하나, 바람직하게는 카르벤에 결합하며;

$s'$ 는 1 내지 3의 정수이며,  $s' > 1$ 의 경우에, S 기는 동일한 리간드 또는 다른 리간드 K, L 또는 카르벤에 결합한다.

## 청구항 20.

제19항에 있어서, 중합-활성 기들 및 이 중합-활성 기들과 중합할 수 있는 S기는 포르밀 기, 포스포늄 기, 할로젠 기, 예를 들면 Br, I, Cl, 비닐 기, 아크릴로일 기, 메타크릴로일 기, 할로메틸 기, 아세토니트릴 기, 알킬설폰일옥시 기, 예를 들면 트리플루오로메탄설폰일옥시 기, 아릴설폰일옥시 기, 예를 들면 톨루엔설폰일옥시 기, 알데히드 기, OH 기, 알콕시 기, COOH 기, 활성화된 카르복실 기, 예를 들면 산 할라이드, 산 무수물 또는 에스테르, 알킬 포스포네이트 기, 설포늄 기 및 붕소-함유 라디칼로 구성된 군에서 선택하는 것인 방법.

## 청구항 21.

제1항 내지 제13항 또는 제14항 또는 제15항 중 어느 하나의 항에 따른 적어도 하나의 중합재를 포함하는 광-발광 층.

## 청구항 22.

제21항에 따른 발광 층을 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED).

## 청구항 23.

제22항에 따른 발광 다이오드를 포함하는, 정지성 VDU, 예컨대 컴퓨터 및 텔레비전에서의 VDU, 프린터, 주방 용품 및 광고 게시판, 조명 및 정보 사인에서의 VDU, 및 이동성 VDU, 예컨대 이동 전화, 노트북, 차량, 및 버스와 기차의 목적지 디스플레이에서의 VDU로 구성된 군에서 선택되는 것인 장치.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 적어도 하나의 전이 금속-카르벤 착물을 포함하는 중합체 재료(이하 중합재라 한다)를 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용하는 용도와, 적어도 하나의 선택된 전이 금속-카르벤 착물을 포함하는 중합재와, 본 발명의 중합재를 제조하는 방법과, 본 발명에 따라 사용되는 적어도 하나의 중합재 또는 본 발명에 따른 적어도 하나의 중합재를 포함하는 발광 층과, 본 발명의 발광 층을 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED)와, 그리고 본 발명에 따른 유기 발광 다이오드를 포함하는 장치에 관한 것이다.

### 배경기술

유기 발광 다이오드(OLED)는 미립재들이 전류에 의해 여기(excited)될 때 빛을 방출하는 이들의 능력을 이용한 것이다. OLED는 플랫폼 VDU를 제조하기 위한 액정 디스플레이 및 캐소드 레이 튜브에 대한 대체물로서 특히 관심을 끌고 있다. OLED의 매우 콤팩트한 구조 및 이것의 고유한 낮은 전력 소비로 인해 OLED를 포함하는 장치들은 모바일 용도, 예를 들면 이동 전화, 노트북 컴퓨터 등과 같은 용도에 특히 유용하게 사용되고 있다.

전류에 의해 광을 여기 상태에서 방출하는 다수의 재료가 제시되어 왔다.

스핀 통계 이유의 관점에서 볼 때, 트리플렛 이미터(triplet emitter)의 에너지 및 전력 효율은 싱글렛 이미터(singlet emitter)의 에너지 및 전력 효율보다 상당히 크다. 그러므로 OLED에서 트리플렛 이미터를 사용하는 기술이 관심을 끌고 있다. 종래 기술에 따라 사용된 트리플렛 이미터들은 일반적으로 유기 금속 착물들이다. OLED에서 발광 층으로서 이들 유기 금속 착물을 사용하는 경우, 이들 유기 금속 착물은 일반적으로 감압하에 유기 금속 착물을 증착하는 방식에 따라 부착된다. 하지만, 이 증착 공정은 OLED를 대량으로 생산하는 데 있어서 최적의 적합한 방법이 아니므로, 대면적의 디스플레이를 구비한 장치를 생산하는 관점에서 볼 때는 제한 사항이 되고 있다.

그러므로, 예를 들면, 잉크젯 프린팅, 스핀-코팅, 또는 딥핑 공정에 의해 발광 층을 제조하기 위해 필름 형태의 용액으로 적용될 수 있는 중합 이미터 재료들을 제공하는 일이 바람직한 것은 대면적의 디스플레이를 간단하면서도 저렴하게 제조하는 것을 가능하게 하기 때문이다. 필름 형태의 발광 층을 사용하는 것 또한 완전-컬러 디스플레이(RGB 디스플레이)의 생산에서도 주목을 받고 있다.

트리플렛 이미터를 함유하는 중합체는 OLED에서 이미터 재료로서 특별히 관심을 끄는 대상이 되고 있다.

WO 03/080687 는 스페이서를 통하여 금속 착물이 결합하고 있는 주쇄 중합체를 지닌 중합체 화합물들에 관하여 개시하고 있다. 백색 발광을 디스플레이하는 재료는 이들 중합체 화합물로 제공될 수 있으며, 바람직한 컬러의 발광은 이들 화합물에 의해서 가능하게 만들어질 수 있다. 그러므로, 이 중합체 화합물들이 OLED에서 사용된다. 사용된 금속 착물은 Ir, Pt, Rh 또는 Pd의 금속 착물이다. 이들 착물은 바람직하게는 착물을 주쇄 중합체에 결합시키는 아세틸아세토네이트 리간드와 고리 질소-함유 리간드를 지닌다.

DE-A 101 09 027 는 할로젠 작용화된 이리듐 및 로듐 착물에 관한 것이다. 이들 로듐 및 이리듐 착물은 인광성 이미터들이다. 이들이 지닌 할로젠 작용기 때문에, 이들 착물은 적절한 중합체를 제조함에 있어서 더 작용화(functionalized)될 수 있거나 (공)단량체로서 사용될 수 있는 것이다. 예를 들면, 이 작용화된 착물들은 폴리플루오렌류, 폴리스피로바이플루오렌류, 폴리-파라-페닐렌류, 폴리카르바졸류 또는 폴리티오펜류에 공중합할 수 있다.

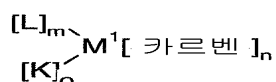
EP-A 1 245,659 는 수 평균 분자량이  $10^3$  내지  $10^8$ 이고, 주쇄 또는 측쇄에서 여기된 트리플렛 상태에서부터 발광을 나타내는 금속 착물을 포함하는 폴리스티렌을 포함하고 있는 중합체 발광 물질에 관한 것이다. 전이 금속-카르벤 착물의 용도는 언급되어 있지 않다.

## 발명의 상세한 설명

그러므로, 본 발명의 목적은 트리플렛 이미터들을 포함하고, OLED 내의 발광 층으로서 적합하며, 용액으로부터 도포될 수 있는 중합체를 제공하는 것이다. 이들 중합체는 전자기 스펙트럼에서 블루, 레드 및 그린 영역의 전기 발광을 나타내는 데 적합하여 완전-컬러 디스플레이의 생성을 가능하게 해야 한다.

본 발명의 목적은 적어도 하나의 중합체와 하기 화학식 I로 나타나는 적어도 하나의 전이 금속 착물을 포함하는 중합체를 유기 발광 다이오드에 사용함으로써 이루어진다:

화학식 I



상기 식에서, 기호들은 다음과 같은 의미를 지닌다:



$M^1$ 은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

카르벤은 무전하성(중성 전하) 또는 1가 음이온성의 1 자리, 2 자리 또는 3 자리일 수 있는 카르벤 리간드이며, 또한 비스 카르벤 또는 트리스카르벤 리간드일 수 있고;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이며, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있으며;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드이고;

n은 카르벤 리간드들의 수이고, 적어도 1이며,  $n > 1$ 인 경우에 화학식 I의 착물에서 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

o는 리간드 K의 수이고, o는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

여기서  $n + m + o$ 의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수(coordination number), 각각의 리간드 카르벤, L 및 K로 채워진 배위 자리의 수(number of coordination site), 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단 n은 적어도 1이고; 여기서

적어도 하나의 중합체는 폴리(N-비닐카르바졸) 또는 폴리실란이 아니다.

본 발명의 목적상, 2 자리 리간드는 전이 금속 원자  $M^1$ 에 대해 2 개의 지점에서 배워진 리간드이다. 본 출원에서, "2 자리"란 용어는 "2개의 배위 자리를 채우는"이라는 표현과 동의어로 사용된다.

본 발명의 목적상, 1 자리 리간드는 전이 금속 원자  $M^1$ 에 대해 1 개의 지점에서 배워진 리간드이다.

본 발명에 따른 중합체는 이미터 재료로서 사용할 수 있으며, 리간드 구조, 중심 금속 또는 중합체를 변형시킴으로써 바람직한 특성을 갖는 중합체로 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 중합체는 OLED에서 이미터 재료로서 사용되는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 중합체는 OLED에서 발광 층으로서 사용되기에 특히 적합한 재료이다. 이 중합체는, 예를 들면 잉크젯 프린팅, 스핀 코팅 또는 딥핑 공정에 의해 용액 형태로 사용됨으로써 대면적의 디스플레이가 본 발명에 따라 사용되는 중합체의 도움에 의해 간단하면서 저렴하게 제조할 수 있게 한다. 본 발명에 따라 사용된 이들 중합체는 마찬가지로 완전-컬러 디스플레이(RGB 디스플레이)의 제조에도 관심을 끌고 있다.

본 출원의 목적에 부합하기 위하여, 이 중합체는 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물과 적어도 하나의 중합체를 포함하는 혼합물과 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속에 적어도 하나의 중합체가 공유 결합하고 있는 혼합물을 포함한다. 화학식 I의 전이 금속 착물이 적어도 하나의 중합체에 공유 결합하는 경우, 적어도 1개의, 바람직하게는 1개 내지 3개, 특히 바람직하게는 1개 또는 2개의 리간드 L, K 및/또는 카르벤은 중합체에 대해 하나 이상의 결합 지점, 바람직하게는 1개 내지 3개의 결합 지점, 특히 바람직하게는 1개 또는 2개의 결합 지점을 지닌다. 이 금속 착물이 1개 이상의 결합 지점을 지니는 경우, 그 결합 지점은 동일한 리간드 L, K, 또는 카르벤 상에 존재할 수 있거나, 또는 화학식 I의 전이 금속 착물이 1개 이상의 리간드 L, K, 또는 카르벤을 지니는 경우, 결합 지점은 다양한 리간드 L, K 또는 카르벤 상에 존재할 수 있다.

일반 화학식 I의 전이 금속 착물은 바람직하게는 Os, Rh, Ir, Ru, Pd 및 Pt로 구성된 군에서 선택된  $M^1$  금속 원자를 지니는 것이 특히 바람직하며, Os(IV), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ru(III), Ru(IV), Pd(II) 및 Pt(II)가 바람직하다. 특히 바람직하게 사용

되는 금속 원자는 Ru, Rh, Ir, 및 Pt 이며, 바람직하게는 Ru(III), Ru(IV), Rh(III), Ir(I), Ir(III) 및 Pt(II)이다. 금속 원자  $M^1$ 으로서 매우 특히 바람직한 것은 Ir 또는 Pt를 사용했을 때 나타나며, Ir(III) 또는 Pt(II)이 바람직하고, Ir(III)가 특히 바람직하다.

1 자리 또는 2 자리 일 수 있는 적당한 1가 음이온성 또는 2가 음이온성 리간드 L 은, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드 L 은 1 자리 또는 2 자리의 1가 음이온 또는 2가 음이온으로 통상적으로 사용되는 리간드이다.

적합한 1가 음이온성의 1 자리 리간드로는, 예를 들면, 할라이드, 특히  $Cl^-$  및  $Br^-$ ; 슈도할라이드, 특히  $CN^-$ ; 알킬 치환기, 바람직하게는 메틸 또는 t-부틸에 의해 치환될 수 있는 시클로펜타센닐( $Cp^-$ ); 알킬 치환기, 바람직하게는 메틸에 의해 치환될 수 있는 인텐일; 시그마 결합을 통해 전이 금속  $M^1$ 에 결합된 알킬 라디칼, 예를 들면  $CH_3$ ; 시그마 결합 결합을 통해 전이 금속  $M^1$ 에 결합된 알킬아릴 라디칼, 예를 들면 벤질; 알콕시드, 예를 들면  $OCH_3^-$ ; 트리플루오로설포네이트; 카르복실레이트; 티올레이트; 아미드가 있다.

적합한 1가 음이온성 2 자리 리간드의 예로는  $\beta$ -디케토네이트, 예를 들면 아세틸아세토네이트, 및 이의 유도체, 피콜리네이트, 아미노산 음이온 및 WO 02/15645에서 개시한 2자리 1가 음이온성 리간드가 있으며, 이 중에서 아세틸아세토네이트 및 피콜리네이트가 바람직하다.

적합한 무전하성(uncharged) 1 자리 또는 2 자리 리간드 K는 포스핀, 바람직하게는 트리알킬포스핀, 트리아릴포스핀 또는 알킬아릴포스핀, 특히 바람직하게는  $PAr_3$ (여기서, Ar은 치환되거나 비치환된 아릴 라디칼이며,  $PAr_3$  내 3개의 아릴 라디칼은 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있음), 특히 바람직하게는  $PPh_3$ ,  $PEt_3$ ,  $PnBu_3$ ,  $PEt_2Ph$ ,  $PMe_2Ph$ ,  $PnBu_2Ph$ ; 포스포네이트 및 이의 유도체, 아르세네이트 및 이의 유도체, 포스파이트, CO; 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있는 피리딘; 니트릴 및  $M^1$ 와  $\pi$  착물을 형성하는 센(thene), 바람직하게는  $\eta^4$ -디페닐-1,3-부타센,  $\eta^4$ -1,3-펜타센,  $\eta^4$ -1-페닐-1,3-펜타센,  $\eta^4$ -1,4-디벤질-1,3-부타센,  $\eta^4$ -2,4-헥사센,  $\eta^4$ -3-메틸-1,3-펜타센,  $\eta^4$ -1,4-디톨릴-1,3-부타센,  $\eta^4$ -1,4-비스(트리메틸실릴)-1,3-부타센 및  $\eta^2$ - 또는  $\eta^4$ -시클로옥타센(각각 1,3 및 각각 1,5),  $\eta^2$ -시클로옥텐, 특히 바람직하게는 1,4-디페닐-1,3-부타센, 1-페닐-1,3-펜타센, 2,4-헥사센, 부타센,  $\eta^2$ -시클로옥텐,  $\eta^4$ -1,3-시클로옥타센, 및  $\eta^4$ -1,5-시클로옥타센으로 구성된 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

특히 바람직한 무전하성 1 자리 리간드는  $PPh_3$ ,  $P(OPh)_3$ ,  $AsPh_3$ , CO, 피리딘 및 니트릴로 구성된 군에서 선택된다. 적합한 무전하성 2 자리 리간드는 특히 바람직하게는  $\eta^4$ -1,4-디페닐-1,3-부타센,  $\eta^4$ -1-페닐-1,3-펜타센,  $\eta^4$ -2,4-헥사센,  $\eta^4$ -시클로옥타센 및  $\eta^2$ -시클로옥타센(각각 1,3 및 각각 1,5)이다.

사용된  $M^1$  금속의 배위 수 및 사용된 리간드 L, K 및 카르벤의 수와 특성에 따라, 상응하는 금속 착물의 여러 가지 이성체들이 사용된 동일한 금속  $M^1$  및 리간드 K, L, 및 카르벤의 동일한 특성 및 동일한 수에 대해서 존재할 수 있다. 예를 들면, 배위 수 6(즉, 8면체 착물)을 지닌 금속  $M^1$ 의 착물, 예를 들면, Ir(III) 착물은 일반 조성식이  $MA_2B_4$ 인 경우 시스/트랜스 이성체일 수 있으며, 또는 일반 조성식이  $MA_3B_3$ 인 경우 fac/mer 이성체(면/자오선 이성체)일 수 있다. 배위 수

(coordination number) 4인 금속  $M^1$ 의 사각 평면형 착물의 경우, 예를 들면 Pt(III) 착물의 경우, 즉 일반 조성식이  $MA_2B_2$ 일 때 시스/트랜스 이성체가 존재 가능하다. 상기 각 경우에 있어서 기호 A 와 기호 B는 리간드의 결합 위치를 나타내며, 1 자리 리간드 뿐 아니라 2 자리 리간드가 존재할 수 있다.

상술한 일반 조성식에 있어서, 비대칭 2 자리 리간드는 하나의 기 A 와 하나의 기 B를 가지는 것으로 간주한다.

당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 시스/트랜스 및 fac/mer 이성체란 용어는 익숙한 용어이다. 8면체 착물의 경우, 시스 이성체는 조성식  $MA_2B_4$  착물의 이성체로서 두 개의 기 A는 8면체의 인접한 코너들을 차지하는 이성체인 반면, 트랜스 이성체의 경우는 두 개의 기 A가 8면체의 반대쪽 코너들을 차지하는 이성체이다. 조성식  $MA_3B_3$  착물의 경우, 동일 유형의 3 개의 기들이 1개의 8면체 면(면 이성체)의 코너들을 차지하거나 또는 자오선의 코너들을 차지하며, 즉, 자오선 이성체 경우 3개의 리간드 결합 위치 중 2개가 서로에 대해서 트랜스 위치에 존재한다. 8면체 금속 착물에서 시스/트랜스 이성체

(cis/trans isomer) 및 면/자오선 이성체(facial/meridional isomer)에 관한 정의는, 예를 들면 문헌[Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivitaet(J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter 공저) 제 2 개정판 및 번역 보강판(Ralf Steudel 편저), Berlin; New York: de Gruyter, 1995, 페이지 575, 576]에 개시되어 있다.

사각 평면형 착물의 경우, 시스 이성체는 조성식  $MA_2B_2$  착물 이성체로서 두 개의 기 A와 또한 두 개의 기 B는 사각형의 인접 코너들을 차지하는 반면, 트랜스 이성체의 경우, 두 개의 기 A와 두 개의 기 B는 사각형의 반대 코너들을 대각선으로 채운다. 사각 평면형 금속 착물에서 시스/트랜스 이성체의 정의는 문헌[Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivitaet(J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter 공저)의 제 2 개정판 및 번역 보강판(Ralf Steudel 편저), Berlin; New York: de Gruyter, 1995, pp. 557-559]에 개시되어 있다.

전이 금속 원자가 배위 수 6을 지닌 Ir(III) 전이 금속 착물에서 카르벤 리간드의 수  $n$ 은 1 내지 3이며, 바람직하게는 2 또는 3이고, 특히 바람직하게는 3 이다.  $n > 1$ 인 경우, 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있다.

전이 금속 원자가 배위 수 4를 지닌 Pt(II)인 전이 금속 착물에서 카르벤 리간드의 수  $n$ 은 1 또는 2이며, 바람직하게는 2이다.  $n > 1$ 인 경우, 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있다.

전술한 경우에 있어서 1가 음이온성 리간드 L의 수  $m$ 은 0 내지 2이며, 바람직하게는 0 또는 1이고, 특히 바람직하게는 0 이다.  $m > 1$ 인 경우, 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으나, 동일한 것이 바람직하다.

무전하성 리간드 K의 수는 Ir(III)의 배위 수 6 및 Pt(III)의 배위 수 4가 카르벤 리간드 및 리간드 L에 이미 도달했을 여부에 좌우된다. Ir(III)의 경우,  $n$ 은 3이며, 3가 음이온성 두 자리 카르벤 리간드가 사용된다면  $o$ 는 상기 경우에서 0이다. Pt(II)의 경우,  $n$ 은 2이고, 2가 음이온성 두 자리 카르벤 리간드가 사용된다면,  $o$ 는 이 경우에 0이다.

중합체에 공유 결합한 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물의 경우, 결합은 하나 이상의 리간드 K, L 및 카르벤을 통하여 이루어질 수 있다.

적어도 하나의 카르벤 리간드를 통하여 결합하는 것이 바람직하다.

적어도 하나의 중합체에 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물이 공유 결합하는 것은 중합체 상의 하나 이상의 결합 지점에 화학식 I의 전이 금속 착물 상의 하나 이상의 적합한 결합 지점이 결합하는 것에 의해 일어난다. 당 기술 분야에 숙련된 당업자는, 후술하는 구체예에 있어서, 화학식 I의 전이 금속 착물 또는 전이 금속 착물들 상에 존재하는 결합 지점 100%가 중합체에 존재하는 결합 지점 100%와 언제나 반응하는 것은 아니라는 것을 알 수 있을 것이다. 즉, 불완전한 반응이 일어날 수 있다는 것을 알 수 있을 것이다. 이는 중합체에 공유 결합한 화학식 I의 전이 금속 착물에 관해 후술하는 구체예가 또한 중합체 및 전이 금속 착물 모두에서 반응하지 않은 결합 지점을 가지는 구체예를 포함하거나 또는 중합체 또는 전이 금속 착물 각각에서 반응하지 않은 결합 지점을 가지는 구체예를 포함한다는 것을 의미한다. 후술하는 구체예에 있어서, 100% 결합을 이상적으로 하는 경우는 단순히 설명하려는 관점에서 제시한 것이며, 일반적으로 100% 결합은 일어나지 않는 것을 인식함으로써, 중합체에 화학식 I의 전이 금속 착물 또는 전이 금속 착물들을 공유 결합한 후에 반응하지 않은 결합 지점이 화학식 I의 전이 금속 착물 또는 착물들 및/또는 중합체에 존재할 수 있다는 것을 인식하여야 한다.

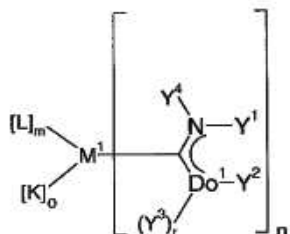
중합체에 대한 결합이 1개 이상, 특히, 2개 또는 3개의 결합 지점을 통하여 일어나는 경우, 이들 결합 지점은 동일한 리간드 또는 다른 리간드 상에 위치할 수 있다. 모든 결합 지점이 카르벤 리간드 상에 위치하는 것이 바람직하다.

중합체 또는 중합체들 상의, 그리고 화학식 I의 전이 금속 착물 또는 착물들 상의 적절한 결합 지점은, 예를 들면, 할로젠, 예를 들면 Br, I 또는 Cl, 알킬설포닐옥시, 예를 들면 트리플루오로메탄설포닐옥시, 아릴설포닐옥시, 예를 들면 톨루엔설포닐옥시, 붕소-함유 라디칼, OH, COOH, 활성화된 카르복시 라디칼, 예를 들면 산 할라이드, 산 무수물 또는 에스테르,  $-N \equiv N^+ X^-$ (여기서,  $X^-$ 는 할라이드, 예를 들면,  $Cl^-$  또는  $Br^-$ 임), SH,  $SiR_2^+X^-$ , 및 NHR(여기서, X는 F, Cl, 및 Br 중에서 선택된 할로젠이고, R 및 R'는 각기 수소, 아릴 또는 알킬임)로 구성된 군에서 선택되며, 전술한 라디칼들은 단일 결합을 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 직접 결합할 수 있거나, 또는 그 라디칼들은 링커  $-(CR'_2)_q-$ (여기서, 라디칼 R'는 각기 서로 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴이며,  $q$ 는 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 11이고, 링커  $-(CR'_2)_q-$ 의 하나 이상의 메틸렌기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R)-$ ,  $Si(R_2)-$ ,  $CON(R)-$ ,  $-CO-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-O-C(O)-$ ,  $-CH=CH-$ , 또는  $-C \equiv C-$ 에 의해 치환될 수 있으며, 이때 R은 수소, 아릴 또는 알킬임)를 통해서 리간드 L, K, 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 결합할 수 있거나, 또한 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 할로젠, CN 또

는 NO<sub>2</sub>와 같은 치환체에 의해 치환될 수 있는 링커인 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아틸렌기를 통하여 리간드 L, K, 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 결합할 수 있다. 전술한 기들을 선택함으로써 중합체 상의 각각의 작용기는 전이 금속 착물 또는 착물들 상의 각각의 작용기와 반응할 수 있다. 반응 가능한 적절한 조합에 대해서는 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 잘 알려져 있으며, 이에 대해서는 후술한다.

한 구체예에 있어서, 본 발명에 따라 사용된 중합체는 하기 화학식 IA의 적어도 하나의 전이 금속 착물을 포함한다.

화학식 IA



상기 식에서 각 기호들은 하기의 의미를 지닌다:

Do¹는 C, N, O, P 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며, 바람직하게는 N, O, P 및 S, 특히 바람직하게는 N이며;

r은 Do¹가 C인 경우 2이고, Do¹가 N 또는 P인 경우 1이고, Do¹가 O 또는 S인 경우 0이고;

Y¹과 Y²는 각기, 서로 독립적으로 수소이거나 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 알케닐기로 구성된 군에서 선택한 탄소-함유 기이며, 바람직하게는 알킬 및 아릴 기이며;

또는

Y¹과 Y²는 함께 도너 원자 Do¹와 질소 원자 N 사이에 브릿지를 형성하되, 이 브릿지는 적어도 2개의 원자, 바람직하게는 2개 또는 3개의 원자, 특히 바람직하게는 2개의 원자로 이루어지고, 이들 중 적어도 하나는 탄소 원자이고 다른 원자는 바람직하게는 질소 원자 또는 탄소 원자로 이루어지며, 상기 브릿지는 포화될 수 있거나 또는 불포화될 수 있으며, 바람직하게는 불포화될 수 있고, 그리고 브릿지에서 적어도 2개의 원자는 치환될 수 있거나 또는 비치환될 수 있으며; Y¹과 Y²기의 치환체들은 함께 전체적으로 3개 내지 5개, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 형성하고, 이들 원자 중 하나 또는 두 개 이상의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N이며, 나머지 원자들은 탄소 원자가 되어, Y¹과 Y²는 이 브릿지와 함께 5 내지 7원(바람직하게는 6원)으로 이루어진 고리를 형성할 수 있으며, 이 고리는 2개의 이중 결합을 가질 수 있거나 또는 6 또는 7원으로 이루어진 고리인 경우에는 3개의 이중 결합을 가질 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴기에 의해 치환될 수 있으며 또한 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유하고, 더욱 바람직한 고리는 6원의 방향족 고리로서 비치환된 것 또는 알킬 또는 아릴기에 의해 치환된 것이거나 또는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있는 추가의 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리와 융합한 것이며;

Y³과 Y⁴는 각각, 서로 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐 라디칼이고; 바람직하게는 수소 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이고,

여기서 Y¹, Y², Y³ 및 Y⁴는 동시에 수소일 수는 없다.

기호 M¹, L, K 및 n, m 및 o의 의미는 전술한 바와 같다.

본 특허 출원의 목적상, 용어 아릴 라디칼 또는 아릴기, 헤테로아릴 라디칼 또는 헤테로아릴기, 알킬 라디칼 또는 알킬기 및 알케닐 라디칼 또는 알케닐기는 다음의 의미를 지닌다:

아릴 라디칼(또는 기)은 6 내지 30 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 18 탄소 원자로 이루어진 기본 골격을 가지며, 방향족 고리 또는 다수의 융합된 방향족 고리로 이루어지는 라디칼이다. 적합한 기본 골격은, 예를 들면 페닐, 나프틸, 안트라세닐 또는 페난쓰레닐이다. 이러한 기본 골격은 비치환된 것이거나(즉, 치환가능한 모든 탄소 원자가 수소 원자를 지니는 것) 또는 기본 골격의 하나의 치환가능한 위치에서 또는 하나 이상의 치환 가능한 위치에서 또는 모든 치환가능한 위치에서 치환된 것일 수 있다. 적합한 치환체는, 예를 들면, 알킬 라디칼, 바람직하게는 1 내지 8 탄소 원자의 알킬 라디칼, 특히 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 *i*-프로필, 아릴 라디칼, 바람직하게는  $C_6-C_{22}$  아릴 라디칼, 특히 바람직하게는  $C_6-C_{18}$  아릴 라디칼, 매우 특히 바람직하게는  $C_6-C_{14}$  아릴 라디칼, 즉, 페닐, 나프틸, 페난쓰레닐(phenanthrenyl) 또는 안트라세닐 골격을 지니는 아릴 라디칼(치환되거나 또는 비치환될 수 있음), 헤테로아릴 라디칼, 바람직하게는 적어도 하나의 질소 원자를 갖는 헤테로아릴 라디칼, 특히 바람직하게는 피리딜 라디칼, 알케닐 라디칼, 바람직하게는 1개의 이중 결합을 지닌 알케닐 라디칼, 특히 바람직하게는 하나의 이중 결합을 지니며 1 내지 8개의 탄소 원자를 지닌 알케닐 라디칼, 또는 도너 또는 억셉터 작용을 나타내는 기이다. 본 발명의 목적상, 도너 작용을 지닌 기는 +I 및/또는 +M 효과를 지닌 기이며, 억셉터 작용을 지닌 기는 -I 및/또는 -M 효과를 지닌 기이다. 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 적합한 기로는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 아민 라디칼, 아미드 라디칼,  $CH_2F$  기,  $CHF_2$  기,  $CF_3$  기, CN 기, 티오 기 또는 SCN 기이다. 아릴 라디칼 또는 아릴 기는 바람직하게는  $C_6-C_{14}$  아릴 라디칼로서 이는 적어도 하나의 상술한 치환체에 의해 치환된 것일 수도 있다. 특히 바람직한  $C_6-C_{14}$  아릴 라디칼은 1개 또는 2개의 전술한 치환체를 지닌다.  $C_6$ -아릴 라디칼이 1개의 치환체를 지니는 경우, 이는 아릴 라디칼의 다른 결합 지점에 대해서 오르토, 메타, 또는 파라 위치로 존재하며, 2개의 치환체를 지니는 경우에는, 이들은 아릴 라디칼의 다른 결합 지점에 대해서 메타 위치 또는 오르토 위치로 존재할 수 있거나, 또는 하나의 라디칼이 오르토 위치에 존재하고 다른 하나의 라디칼은 메타 위치에 존재하는 것일 수 있다.

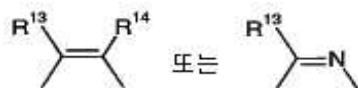
헤테로아릴 라디칼 또는 헤테로아릴 기는 아릴 라디칼의 기본 골격 중 적어도 하나의 탄소 원자가 이종 원자로 치환되었다는 점에서 전술한 아릴 라디칼과는 다른 라디칼이다. 바람직한 이종 원자는 N, O 및 S이다. 특히 바람직한 것은 아릴 라디칼의 기본 골격 중 1개의 탄소 원자 또는 2개의 탄소 원자가 이종 원자에 의해 치환된 것이다. 기본 골격으로는 피리딜 및 5-원 이종 방향족 화합물, 예를 들면 피롤, 푸란과 같은 시스템에서 선택되는 것이 특히 바람직하다. 이 기본 골격은 기본 골격의 1개 치환 가능한 위치, 1개 이상의 치환 가능한 위치 또는 모든 치환 가능한 위치에서 치환될 수 있다. 적당한 치환체는 아릴 기로서 전술한 것과 동일하다.

알킬 라디칼 또는 알킬 기는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 지닌 라디칼이며, 바람직하게는 1 내지 10 탄소 원자를 지닌 라디칼이고, 특히 바람직하게는 1 내지 8 탄소 원자를 지닌 라디칼이다. 이 알킬 라디칼은 분지화될 수 있거나 또는 비분지화될 수 있으며, 하나 이상의 이종 원자, 바람직하게는 N, O, Si 또는 S에 의해 입체 장애된 것일 수 있다. 또한, 이러한 알킬 라디칼은 아릴 기에 대하여 언급된 하나 이상의 치환체들에 의해 치환될 수 있다. 역시 마찬가지로, 알킬 라디칼은 하나 이상의 아릴 기를 함유하는 것이 가능하다. 이러한 경우에 있어서, 전술한 모든 아릴 기가 적합하다. 알킬 라디칼은 메틸 및 이소프로필로 구성된 군에서 선택되는 것이 특히 바람직하다.

알케닐 라디칼 또는 알케닐 기는 알킬 라디칼의 적어도 하나의 C-C 단일 결합이 C=C 이중 결합으로 치환된 것을 제외하고는 적어도 2 개의 탄소 원자를 지닌 전술한 알킬 라디칼에 해당하는 라디칼이다. 이 알케닐 라디칼은 바람직하게는 하나 또는 2개의 이중 결합을 지니는 것이 바람직하다.

적어도 2 개의 탄소 원자를 지니며, 이중 적어도 하나가 탄소 원자이고 다른 원자가 바람직하게는 질소 또는 탄소 원자인 브릿지에 있어서, 이 브릿지는 포화될 수 있으며, 또는 바람직하게는 불포화될 수 있고, 브릿지 중 적어도 2 개의 원자가 치환되거나 또는 비치환될 수 있으며, 이 브릿지는 하기의 그룹 중 하나인 것이 바람직하다:

- 2 개의 탄소 원자 또는 하나의 탄소 원자 및 질소 원자를 지니는 브릿지로서, 이 2개의 탄소 원자 또는 하나의 탄소 원자 및 질소 원자는 이중 결합으로 연결되어 브릿지가 하기식 중 하나로 나타나게 하며, 바람직하게는 상기 브릿지는 2 개의 탄소 원자를 지니는 것인 브릿지:

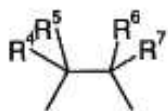


$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 각각, 서로 독립적으로, 수소, 알킬 또는 아릴이거나

또는

$R^{13}$  및  $R^{14}$ 는, 함께 전체적으로 3개 내지 5개, 바람직하게는 4개의 원자를 지니고, 이들 원자 중에서 1개 또는 2개의 원자는 이중 원자, 예를 들면 N이고, 나머지 원자들은 탄소 원자가 되어, 5 내지 7원, 바람직하게는 6 원의 고리를 구성하며, 이 고리는, 이미 존재하는 이중 결합과는 별도로, 1개의 이중 결합을 지니며, 또는 6원 또는 7원의 고리 경우에는 2개의 추가 이중 결합을 지닐 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴에 의해 치환되거나 융합된 것일 수 있다. 고리는 6원의 방향족 고리인 것이 바람직하다. 이는 비치환된 것이거나, 알킬 또는 아릴 라디칼에 의해 치환된 것일 수 있다. 또한, 하나 이상의 추가의 방향족 고리가 바람직한 6원의 방향족 고리에 융합되는 것이 가능하다. 융합으로는 임의의 실행 가능한 융합 방식이 사용될 수 있다. 이들 융합 라디칼들은 차례로 치환될 수 있으며, 바람직하게는 아릴 라디칼에 대한 일반적인 정의로서 언급한 라디칼들에 의해 치환될 수 있다.

- 하기식을 지니며 단일 결합에 의해 서로 연결된 두 개의 탄소 원자를 지닌 브릿지:

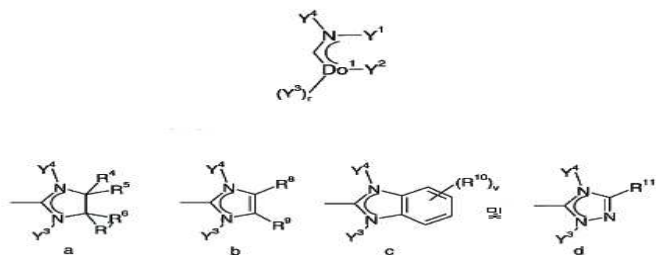


상기 식에서  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , 및  $R^7$ 은 각각 서로 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐이며, 바람직하게는 수소, 알킬 또는 아릴이다.

하나 이상의 카르벤 리간드를 통하여 화학식 IA의 적어도 하나의 전이 금속 착물을 중합체에 공유 결합하는 경우, 결합은 라디칼  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  또는  $Y^4$ 중 적어도 하나를 통해 일어날 수 있으며, 이 라디칼들은 중합체에 대해서 적어도 하나의 결합 지점, 바람직하게는 1개 내지 3개의 결합 지점, 특히 바람직하게는 1개 또는 2개의 결합 지점을 지닌다. 바람직한 것은 라디칼  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  또는  $Y^4$  중 적어도 하나가 아릴 또는 헤테로아릴 라디칼로서, 이 라디칼은 중합체에 대해서 적어도 1개의 결합 지점, 바람직하게는 1개 내지 3개의 결합 지점, 특히 바람직하게는 1개 또는 2개의 결합 지점이 존재하는 라디칼이다.  $Y^1$  또는  $Y^2$ 가 아릴 라디칼 일부를 지니는 브릿지를 형성하는 경우, 이 아릴 라디칼은 1개 내지 3개, 바람직하게는 1개 또는 2개의 결합 지점을 중합체에 대해서 가질 수 있다. 1개 이상의 결합 지점이 존재하는 경우에, 착물의 결합 지점은 다른 라디칼  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  또는  $Y^4$ , 바람직하게는  $Y^3$  또는  $Y^4$  각각에 대해서 존재하거나, 또는 동일한 라디칼 상에 존재할 수 있다. 그러므로, 2개의 결합 지점인 경우에, 바람직하게는  $Y^3$  및  $Y^4$ 에 존재하는 것이거나 또는 2개의 결합 지점이  $Y^3$  또는  $Y^4$  중 하나에 존재하거나 또는 1개 또는 2개의 결합 지점이  $Y^1$  및  $Y^2$ 에 의해 형성된 임의의 아릴 라디칼 상에 존재하는 것이다. 예를 들면, 2개의 결합 지점의 경우, 이 결합 지점은 2개의 다른 카르벤 리간드에 존재하는데, 예를 들면, 각각의 카르벤 리간드의  $Y^3$  또는  $Y^4$  상의 각 경우에서 또는 각각의 카르벤 리간드  $Y^1$  및  $Y^2$ 에 의해 형성된 아릴 라디칼 상의 각 경우에 존재가능하다. 하지만, 2 개의 결합 지점이 각각의 카르벤 리간드의 다른 기들 상에 존재하는 것도 가능하다, 예를 들면 하나의 카르벤 리간드의  $Y^3$  상에 그리고 추가의 카르벤 리간드의  $Y^1$  및  $Y^2$ 에 의해 형성된 아릴 라디칼 상에 존재하는 것이 가능하다.

화학식 IA의 전이 금속 착물에서  $M^1$ 은 매우 특히 바람직한 Ir(III) 또는 Pt(II), 특히 바람직하게는 Ir(III)이다.

하기의 기는 다음의 a, b, c, d로 구성된 군에서 선택되는 것이 특히 바람직하다.



상기 식에서, 기호들은 다음의 의미를 갖는다:

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{11}$ 은 각각 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 또는 도너 또는 억셉터 작용을 가지는 치환체 (할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 아민 라디칼, 아마이드 라디칼,  $CH_2F$  기,  $CHF_2$  기,  $CF_3$  기, CN 기, 티오 기 및 SCN 기로부터 바람직하게 선택됨) 이며; 화학식 a의 기에서  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , 또는  $R^7$  라디칼 중 1개 또는 2 개, 화학식 b의 기에서  $R^8$  또는  $R^9$  라디칼 중 1개 또는 2개, 및 화학식 d의 기에서 라디칼  $R^{11}$ 은 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환될 수 있거나 또는, 화학식 a 및 b의 기의 경우에는 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2 개의 기에 의해 치환될 수 있으며; 바람직하게는 화학식 b의 기에서  $R^8$  또는  $R^9$  라디칼 중 1개 또는 2개 및 화학식 d의  $R^{11}$  라디칼은 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환될 수 있거나 또는, 화학식 b의 기 경우에는 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기에 의해 치환될 수 있으며;

$R^{10}$ 은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐이며, 바람직하게는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴이며, 또는 2개의 라디칼  $R^{10}$ 은 함께 융합된 고리를 형성하며, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2 개의 라디칼  $R^{10}$ 이 함께 융합된 방향족  $C_6$  고리를 형성하는 것으로서, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 실사가능한 융합 방식에 의해 융합될 수 있으며, 융합된 라디칼들은 차례로 치환될 수 있고; 또는  $R^{10}$ 은 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오 기 및 SCN로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이고;

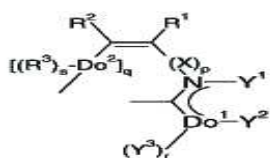
$v$ 는 0 내지 4이며, 바람직하게는 0, 1, 또는 2이며, 특히 더욱 바람직하게는 0이며, 여기서  $v$ 가 0인 경우, 화학식 c에서 아릴 라디칼의 4개의 모든 가능한 치환체는 수소 원자이며 화학식 c의 기의 아릴 라디칼은, 존재하는 임의의 라디칼  $R^{10}$ 외에도, 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기를 포함한다.

라디칼  $Y^3$  및  $Y^4$ 는 상술한 바와 같다.

본 발명의 추가적으로 바람직한 구체예에 있어서, 일반 화학식 I의 무전하성 전이 금속 착물 중의 적어도 하나의 카르벤 리간드는 2 자리 수 및/또는 1가 음이온 카르벤 리간드이다. 적어도 하나의 카르벤 리간드는 매우 특히 바람직한 1가 음이온성 2 자리 카르벤 리간드이다.

화학식 I의 전이 금속 착물에서 카르벤 리간드 또는 리간드들은 특히 화학식 II의 식으로 나타나는 것이 특히 바람직하다.

화학식 II



상기 식에서 각 기호들은 다음과 같은 의미를 가진다:

$Do^1$ 는 C, P, O, N 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며, 바람직하게는 P, N, O 및 S이고, 특히 바람직하게는 N이고;

$Do^2$ 는 C, N, P, O 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며,

$r$ 은  $Do^1$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^1$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^1$ 가 O 또는 S인 경우 0이고;

$s$ 는  $Do^2$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^2$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^2$ 가 O 또는 S인 경우 0이며;

X는 실릴렌, 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 알케닐렌으로 구성된 군에서 선택한 스페이서며, 바람직하게는 알킬렌 또는 아릴렌이고, 특히 바람직하게는  $C_1-C_3$  알킬렌 또는  $C_6-1,4$ -아릴렌(여기서, 추가의 4개의 탄소 원자 중 적어도 하나는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 i-프로필 기에 의해 치환될 수 있거나, 또는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오 기 및 SCN에서 선택된 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 기에 의해 치환될 수 있음), 매우 특히 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌 또는 1,4-페닐렌이고;

$p$ 는 0 또는 1, 바람직하게는 0이며;

$q$ 는 0 또는 1, 바람직하게는 0이고;

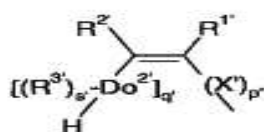
$Y^1$ 과  $Y^2$ 는 각기, 서로 독립적으로 수소, 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 및 알케닐기로 구성된 군에서 선택한 탄소-함유 기이며; 바람직하게는 알킬, 헤테로아릴 및 아릴 기이거나,

또는

$Y^1$ 과  $Y^2$ 는 함께 도너 원자  $Do^1$ 와 질소 원자 N 사이에 브릿지를 형성하되, 이 브릿지는 적어도 2개의 원자, 바람직하게는 2개 또는 3개의 원자, 특히 바람직하게는 2개의 원자로 이루어지되, 이들 중 적어도 하나는 탄소 원자이고 적어도 하나의 다른 추가의 원자는 바람직하게는 질소 원자로 이루어지며, 상기 브릿지는 포화될 수 있거나 또는 불포화될 수 있으며, 바람직하게는 불포화될 수 있고, 그리고 브릿지에서 적어도 2개의 원자는 치환될 수 있거나 또는 비치환될 수 있으며;  $Y^1$ 과  $Y^2$  기의 치환체들은 함께 전체적으로 3개 내지 5개, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 형성하며, 이들 원자 중 하나 또는 2개 이상의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N이며, 나머지 원자들은 탄소 원자가 되어,  $Y^1$ 과  $Y^2$ 는 이 브릿지와 함께 5 내지 7원(바람직하게는 6원)으로 이루어진 고리를 형성할 수 있으며, 이 고리는 2개의 이중 결합을 가질 수 있거나, 또는 6원 또는 7원으로 이루어진 고리인 경우에는 3개의 이중 결합을 가질 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴기에 의해 치환될 수 있고 또한 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유하며, 더욱 바람직한 고리는 6원의 방향족 고리로서 비치환된 것이거나 또는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환된 것이거나, 또는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있는 추가의 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리와 융합할 수 있으며;

$Y^3$ 은 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이고,

또는



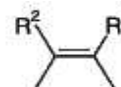
이고,

상기 식에서  $Do^{2'}$ ,  $q'$ ,  $s'$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ ,  $X'$  및  $p'$ 는 독립적으로  $Do^2$ ,  $q$ ,  $s$ ,  $R^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X$  및  $p$ 에서 정의한 것과 동일하고;



$R^1$  와  $R^2$ 는 각각, 서로 독립적으로, 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬 라디칼, 헤테로아릴 라디칼 또는 아릴 라디칼이거나; 또는

$R^1$  와  $R^2$ 는 함께 전체적으로 3개 내지 5개의 원자, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 형성하며, 이 원자들 중 1개

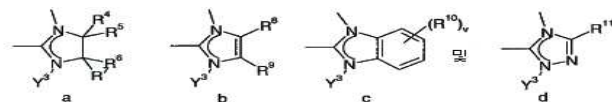
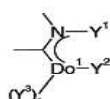


또는 2개의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N이며, 나머지 다른 원자들은 탄소 원자가 되어, 기는 5원 내지 7원, 바람직하게는 6원의 고리를 형성하며, 이 고리는, 이미 존재하는 이중 결합과는 별도로, 1개의 이중 결합을 지니거나 또는 6원 또는 7원의 고리의 경우는 2개의 추가의 이중 결합을 지닐 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있고, 이중 원자, 바람직하게는 N을 포함할 수 있으며, 바람직한 고리는 비치환된 6원 방향족 고리이거나 또는 알킬 또는 아릴기에 의해 치환된 6원 방향족 고리이거나 또는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유하는 추가의 고리(바람직하게는 6원 방향족 고리)와 융합한 6원 방향족 고리이며;

$R^3$ 은 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이다.

바람직한 화학식 II의 리간드는 p 및/또는 q가 0인 경우로서, 즉 스페이스 X 및/또는 도너 원자  $Do^2$ 가 화학식 II의 리간드에 존재하지 않는 경우이다.

하기의 기는 바람직하게는 다음의 a, b, c 및 d로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다.



상기 식에서, 기호들은 다음의 의미를 갖는다:

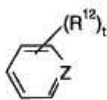
$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{11}$ 은 각각 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 또는 도너 또는 억셉터 작용을 가지는 치환체 (할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 아민 라디칼, 아마이드 라디칼,  $CH_2F$  기,  $CHF_2$  기,  $CF_3$  기, CN 기, 티오 기 및 SCN 기로부터 선택됨)이며, 바람직하게는 수소, 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴이고; 화학식 a의 기에서 라디칼  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , 또는  $R^7$ 중 1개 또는 2개, 화학식 b의 기에서 라디칼  $R^8$  또는  $R^9$  중 1개 또는 2개, 화학식 d의 기에서 라디칼  $R^{11}$ 은 중합체에 대해 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환될 수 있거나 또는, 화학식 a 및 b의 기들의 경우에는 중합체에 대해 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기들에 의해 치환될 수 있으며; 바람직한 것으로는 화학식 b의 기에서 라디칼  $R^8$  또는  $R^9$  중 1개 또는 2개 및 화학식 d의  $R^{11}$  라디칼은 중합체에 대해 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환될 수 있거나 또는 화학식 b의 기 경우에는 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기에 의해 치환될 수 있는 것이며;

$R^{10}$ 은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐이며, 바람직하게는 알킬 또는 아릴이며, 또는 2개의 라디칼  $R^{10}$ 은 함께 융합된 고리를 형성하는데, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2개의 라디칼  $R^{10}$ 이 함께 융합된 방향족  $C_6$  고리를 형성하는 것으로서, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 실질시가능한 융합 방식에 의해 융합될 수 있으며, 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수

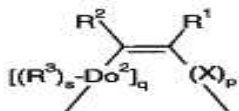
있고; 또는  $R^{10}$ 은 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}_3$ , CN, 티오 기 및 SCN 으로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이고;

$v$ 는 0 내지 4이며, 바람직하게는 0, 1, 또는 2이며, 특히 더욱 바람직하게는 0이며, 여기서  $v$ 가 0인 경우,  $R^{10}$ 에 의해 치환될 수 있는 화학식 c에서 아릴 라디칼의 4개의 탄소 원자는 수소 원자를 지닐 수 있으며 화학식 c 기의 아릴 라디칼은, 존재하는 임의의 라디칼  $R^{10}$ 외에도, 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기를 지닐 수 있다.

$Y^3$ 은 전술한 바와 같다.

하기 화학식 II의 카르벤 리간드의 기는  인 것이 바람직하다.

화학식 II



상기 식들에서 기호들은 다음을 의미한다:

Z는 CH 또는 N 이며, Z는 카르벤 리간드에 대한 기의 결합 지점에 대해서 오르토, 메타 또는 파라 위치로 존재할 수 있으며;

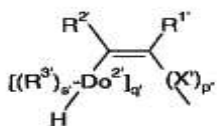
$R^{12}$ 는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 라디칼로서, 바람직하게는 알킬, 또는 아릴 라디칼이며, 또는 2개의 라디칼  $R^{12}$ 은 함께 융합된 고리를 형성하는 데, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있으며, 바람직하게는 2 개의 라디칼  $R^{12}$ 은 함께 융합된 방향족  $\text{C}_6$  고리를 형성하며, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 실시가능한 융합 방식에 의해 융합될 수 있으며, 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수 있고; 또는  $R^{12}$ 는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}_3$ , CN, 티오 기 및 SCN 으로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이며;

$t$ 는 0 내지 3이며,  $t > 1$  인 경우 라디칼  $R^{12}$ 는 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서, 더욱 바람직하게는  $t$ 는 0 또는 1 이고, 이 기는, 존재하는 임의의  $R^{12}$ 외에도, 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2 개의 기를 지닐 수 있다.

화학식 II의 카르벤 리간드에 있어서,  $Y^3$ 은 상술한 기들과 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며, 이 기는 전술한 바와 같은 다음의 의미를 지닌다:

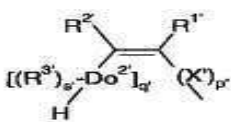
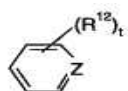
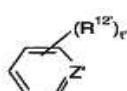
수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이거나

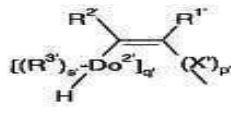
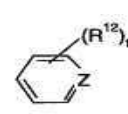
또는



으로서

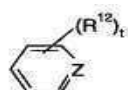
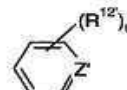
여기서  $Do^{2'}$ ,  $q'$ ,  $s'$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ ,  $X'$  및  $p'$ 는 각각 독립적으로  $Do^2$ ,  $q$ ,  $s$ ,  $R^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X$  및  $p$  와 동일한 의미를 지닌다.

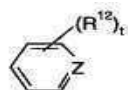
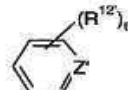
$Y^4$ , 즉 화학식  의 기가  인 구조를 지니고,  $Y^3$ 가  인 화학식 II의 카르벤 리간드와는 별도로,

추가적 적합한 카르벤 리간드는  $Y^4$ , 즉 화학식의 기  가  구조를 지니고,  $Y^3$ 은 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼인 카르벤 리간드이다.

여기서 각 기호의 정의는 전술한 정의에 따른다.

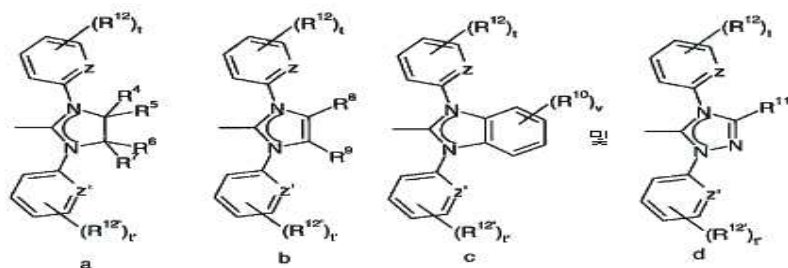
화학식 IA의 적어도 하나의 전이 금속 착물이 중합체에 결합하는 경우, 이 결합은 화학식 II의 하나 이상의 카르벤 리간드를 통하여 이루어지는 것이 바람직하며, 이때 상기 리간드는 라디칼  $Y^3$  또는  $Y^4$ 로서 화학식

 또는  중 적어도 하나의 라디칼을 지니며, 이 적어도 하나의 라디칼은 중합체 중에 적어도 하나의 결합 지점을 지닌다. 화학식 IA의 전이 금속 착물이 하나의 결합 지점을 통하여 결합하는 경우, 이것은 라디칼

 상에 존재하거나 또는 라디칼  상에 존재한다.

2개의 결합 지점인 경우, 이 2개의 결합 지점은 동일한 라디칼 상에 존재할 수 있거나, 또는 각각은 전술한 라디칼 중 하나에 존재할 수 있는데, 이것이 바람직하다. 2개의 결합 지점이 2개의 다른 카르벤 리간드 상에 존재하는 것도 가능하다. 이들 결합 지점은 또한 동일한 라디칼 상에 존재할 수 있으며, 예를 들면 각 경우에 라디칼  $Y^3$ 상에 존재할 수 있으며, 이들 결합 지점은, 다른 카르벤 리간드에서 또는 다른 라디칼 상에 존재할 수 있으며, 예를 들면 하나의 카르벤 리간드에서 라디칼  $Y^3$  상에 존재하고 다른 카르벤 리간드에서  $Y^4$  라디칼 상에 존재할 수 있다.

화학식 II의 적어도 하나의 카르벤 리간드는 하기식 a, b, c 및 d로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다.



상기 식에서, 기호들은 하기의 의미를 지닌다:

$Z, Z'$ 는 서로 동일하거나 서로 다른 것으로서 각각 CH 또는 N이며;

$R^{12}$ 와  $R^{12'}$ 는 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서 각각은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 알킬, 또는 아릴 라디칼이거나, 또는 2개의 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 함께 융합된 고리를 형성하며, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수도 있으며, 바람직하게는 2 개의 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 함께 융합된 방향족  $C_6$  고리를 형성하여, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 실시 가능한 방식에 의해 융합할 수 있으며, 이 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수 있고; 또는  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 Br 또는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 아릴옥시 기, 티오 기 및 SCN로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이며;

t와 t'는 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서, 바람직하게는 동일하며, 이것은 각기 0 내지 3이며, t 또는 t' > 1인 경우, 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 서로 동일하거나 또는 서로 다르며; t 또는 t'가 바람직하게는 0 또는 1인 경우 및 t 또는 t'가 1인 경우, 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 카르벤 탄소 원자에 인접한 질소 원자에 대한 결합 지점에 대해서 오르토, 메타 또는 파라 위치에 있으며;  $R^{12}$  및  $R^{12'}$ 를 함유할 수 있는 아릴 라디칼은 존재하는 임의의 라디칼  $R^{12}$  및  $R^{12'}$ 외에도 중합체에 공유 결합될 수 있는 1개 또는 2개의 기를 지닐 수 있으며;

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{11}$ 은 각각 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 또는 도너 또는 억셉터 작용을 가지는 치환체 (할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 아민 라디칼, 아마이드 라디칼,  $CH_2F$  기,  $CHF_2$  기,  $CF_3$  기, CN 기, 티오 기 및 SCN 기로부터 선택됨), 바람직하게는 수소, 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴이고; 화학식 a의 기에서 라디칼  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , 또는  $R^7$  중 1개 또는 2 개, 화학식 b의 기에서 라디칼  $R^8$  또는  $R^9$  중 1개 또는 2개, 화학식 d의 기에서 라디칼  $R^{11}$ 은 중합체에 대해서 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환될 수 있거나 또는 화학식 a 및 b의 기들의 경우에는 중합체에 대해 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2 개의 기들에 의해 치환될 수 있으며; 바람직하게는 화학식 b의 기에서 라디칼  $R^8$  또는  $R^9$  중 1개 또는 2개 및 화학식 d의  $R^{11}$  라디칼은 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환될 수 있거나 또는 화학식 b의 기 경우에는 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기에 의해 치환될 수 있으며;

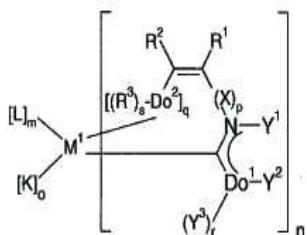
$R^{10}$ 은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐이며, 바람직하게는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴이며, 또는 2개의 라디칼  $R^{10}$ 은 함께 융합된 고리를 형성하는데, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있으며, 바람직하게는 2 개의 라디칼  $R^{10}$ 이 함께 융합된 방향족  $C_6$  고리를 형성하는 것으로서, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 사용가능한 융합 방식에 의해 융합될 수 있으며, 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수 있고; 또는  $R^{10}$ 은 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오 기 및 SCN으로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이고;

v는 0 내지 4이며, 바람직하게는 0, 1, 또는 2이며, 특히 더욱 바람직하게는 0이며, 여기서 v가 0인 경우,  $R^{10}$ 에 의해 치환될 수 있는 화학식 c에서 아릴 라디칼의 4개의 탄소 원자는 수소 원자를 지닐 수 있으며 화학식 c의 아릴 라디칼은, 존재하는 임의의 라디칼  $R^{10}$ 외에도, 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기를 지닐 수 있다.

화학식 I의 바람직한 전이 금속 착물은 화학식 II의 적어도 하나의 카르벤 리간드를 함유하는 것으로서, 화학식 II의 카르벤 리간드의 바람직한 구체에는 전술한 것과 같다.

그러므로, 일반식의 특히 바람직한 전이 금속 착물은 하기 일반 화학식 IB로 나타나는 착물이다.

화학식 IB



각 기호의 의미는 전이 금속 착물(I)의 관점 및 카르벤 리간드(II)의 관점에서 볼 때 전술한 의미와 동일하다. 바람직한 구체예는 전술한 의미를 지닌다.

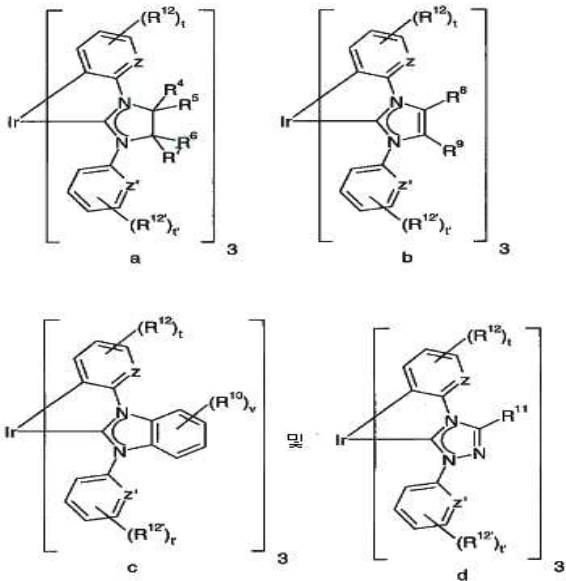
배위 수가 6인 금속 원자  $M^1$ 이 사용되는 경우, 화학식 IB의 전이 금속 착물은 면 이성체 또는 자오선 이성체로 존재할 수 있거나 또는 이들이 전술한 바와 같이  $MA_3B_3$ 의 조성식을 가질 때 임의의 비의 면 이성체 및 자오선 이성체의 이성체 혼합물로서 존재할 수 있다. 화학식 IB의 전이 금속 착물의 면 이성체 또는 자오선 이성체의 특성에 따라, 이성적으로 순수한 면 이성체 또는 이성적으로 순수한 자오선 이성체를 사용하던지 또는 이성체중 하나가 과량으로 존재하거나 또는 이성체가 동량으로 존재하는 면 이성체와 자오선 이성체의 이성체 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 화학식 IB의 전이 금속 착물의 면 이성체 및 자오선 중합체는  $n$ 이 3이며  $m$  및  $o$ 는 각각 0이다. 화학식 IB의 전이 금속 착물이  $MA_2B_4$  조성식을 가지는 경우, 전이 금속 착물은 전술한 바와 같이 임의의 비의 시스/트랜스 이성체의 형태로 존재할 수 있다. 화학식 IB의 전이 금속 착물의 시스 또는 트랜스 이성체의 특성에 따라, 이성적으로 순수한 시스 이성체 또는 이성적으로 순수한 트랜스 이성체 또는 이성체중 적어도 하나가 과량으로 존재하거나 또는 동량으로 존재하는 시스 및 트랜스 이성체의 이성체 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 화학식 IB의 착물의 시스/트랜스 이성체는, 예를 들면,  $M^1$ 이 배위 수가 6인 금속 원자일 때 나타나며,  $n$ 이 2이고  $m$ 은 2이면서 2개의 1 자리 리간드  $L$ 은 동일하고  $o$ 는 0일 때 나타나고, 또는  $o$ 이 2이고 2개의 1 자리 리간드  $K$ 가 서로 동일하며,  $m$ 은 0일 때 나타난다.

배위 수가 4이고 사각 평면형 착물을 형성하는 금속 원자  $M^1$ 을 사용하는 경우 화학식 IB의 전이 금속 착물은 시스 또는 트랜스 이성체로서 존재하거나 또는 전술한 바와 같이  $MA_2B_2$ 인 조성식을 가지는 경우 임의의 비를 가지는 시스 및 트랜스 이성체의 이성체 혼합물로서 존재할 수 있다. 예를 들면, 화학식 IB의 전이 금속 착물의 시스/트랜스 이성체는  $n$ 이 2이고  $m$ 과  $o$ 는 각기 0인 경우에 가능하다.

전이 금속 원자가 배위 수 6을 갖는 Ir(III)의 전이 금속 착물인 경우에, 바람직한 1가 음이온성 2 자리 카르벤 리간드  $n$ 의 수는 적어도 1이고 3 보다 크지 않다. 바람직하게 사용되는 1가 음이온성 2 자리 카르벤 리간드의 수는 2 또는 3인 것이 바람직하며, 3이 특히 바람직하다.  $n > 1$  인 경우, 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것일 수 있다. 전이 금속 원자가 배위 수가 4인 Pt(III)의 전이 금속 착물인 경우에, 1가 음이온성 2 자리 리간드  $n$ 의 수는 1 또는 2이고, 바람직하게는 2이다.

$M^1$ 가 배위 수가 6인 Ir(III)의 전이 금속 착물이 특히 바람직하다. 이 Ir(III) 착물에 있어서, 매우 특히 바람직한  $n$ 은 3이고,  $m$ 은 0이며,  $o$ 는 0이고,  $q$ 는 0이며,  $p$ 는 0이고,  $Do^1$ 은 N이고  $r$ 은 1이며, 기타 다른 기호들은 전술한 의미를 지닌다.

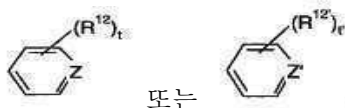
특히 바람직한 것은 다음의 a, b, c, 및 d로 구성된 군에서 선택된 화학식 IBa 내지 화학식 IBd의 전이 금속 착물이다:



상기 식에서, 기호들은 바람직한 카르벤 리간드의 관점에서 전술한 의미를 지닌다. 화학식 IBa 내지 IBd의 착물의 경우에, Ir(III)에 존재하는 3개의 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며, 공유 결합의 경우에, 적어도 하나의 리간드는 2 개의 추가적인 리간드와는 다르다. 특히, 이들 세 개의 리간드는, 중합체에 대해서 결합 지점을 가지는지 여부, 또는 화학식 IBa 내지 IBd의 착물이 하나 이상의 결합 지점을 가지는 경우 각각의 결합 지점이 리간드 상에 존재하는 위치를 지니는지 여부에 따라 다를 수 있다.

이들 Ir(III) 착물 가운데는, 화학식 b, c 및 d의 것이 특히 바람직하다. 특히 바람직한 것은 Z와 Z'가 각각 CH이고,  $R^8$  및  $R^9$ 가 각기 H 또는 알킬이며, t, t' 및 v가 각기 0이며, 다른 라디칼들이 바람직한 카르벤 리간드의 관점에서 전술한 의미를 가지는 화학식 b와 화학식 c의 Ir(III)착물인 경우이다. 착물이 중합체에 공유 결합한 경우,  $R^{12}$ ,  $R^{12'}$  및  $R^{10}$  라디칼을 지닐 수 있는 하나 이상의 알킬 라디칼은 중합체에 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기를 지닐 수 있다.

중합체에 결합하는 것은 전술한 바와 같이



중 적어도 하나의 라디칼을 통하여 결합되는 것이 바람직하다.

적합한 중합체는, 예를 들면 폴리-p-페닐렌-비닐렌 및 이의 유도체, 폴리티오펜 및 이의 유도체, 폴리플루오렌 및 이의 유도체, 폴리플루오로안센 및 이의 유도체, 폴리아세틸렌 및 이의 유도체, 폴리스티렌 및 이의 유도체, 폴리(메트)아크릴레이트 및 이의 유도체, 예를 들면 폴리메틸 메타크릴레이트이다. 특히 바람직한 것은 폴리플루오로안센 및 이의 유도체, 폴리플루오렌 및 이의 유도체, 폴리-p-페닐렌-비닐렌 및 이의 유도체, 폴리(메트)아크릴레이트 및 이의 유도체, 예를 들면 폴리메틸 메타크릴레이트이다. 추가의 적합한 중합체는 전술한 중합체의 다양한 단량체 단위를 포함하는 공중합체이다. 여기에, 공중합체는 전술한 중합체의 단량체 단위를 포함할 수 있으며, 예를 들면 공중합체는 플루오렌 및 플루오로안센 단위로 구성될 수 있으며, 또한, 이 공중합체는 당 기술 분야에 숙련된 공지된 추가의 적합한 단량체 단위와 함께 전술한 중합체 하나 이상의 단량체 단위로 이루어질 수 있다. 언급된 단독 중합체와 공중합체의 제조에 관해서는 당 기술 분야에 잘 알려져 있다. 후술하는 곳에서, 중합체란 용어는 단독 중합체 및 공중합체를 포함하는 의미이다.

바람직한 구체예에 있어서, 본 발명은 중합체에 공유 결합된 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물을 포함하는 중합체의 용도를 제공한다. 중합체 또는 중합체들에 전이 금속 착물 또는 전이 금속 착물들을 공유 결합하는 것은 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 알려진 임의의 유형의 것일 수 있다. 예를 들면, 전이 금속 착물 또는 전이 금속 착물들은 단일 결합, 이중 결합 또는 -O-, -S-, -N(R)-, -CON(R)-, -N=N-, -CO-, -C(O)-O- 또는 -O-C(O)- 기를 통하여 직접적으로 중합체에 공유 결합할 수 있으며, 여기서 R은 수소, 알킬 또는 아릴이다.

다른 한편, 링커를 통한 결합은, 예를 들면  $C_1-C_{15}$  알킬렌 기, 바람직하게는  $C_1-C_{11}$  알킬렌 기를 통하여 가능하며(여기서, 알킬렌 기의 하나 이상의 메틸렌기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R)-$ ,  $-Si(R_2)-$ ,  $-CON(R)-$ ,  $-CO-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-O-C(O)-$ ,  $-N=N-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$ 에 의해 치환되어 화학적으로 실행가능한 라디칼을 형성하며, 이 알킬렌 기는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 할로젠, CN 또는  $NO_2$ 와 같은 치환체에 의해 치환될 수 있으며, 여기서 R은 수소, 알킬 또는 아릴임); 또는 링커를 통한 결합은 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 할로젠, CN 또는  $NO_2$ 와 같은 치환체에 의해 치환될 수 있는  $C_6-C_{18}$  아릴렌 기를 통하여도 가능하다.

본 발명에 따라 사용된 중합체는 다양한 방식으로 제조될 수 있다:

a) 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물 및 적어도 하나의 중합체를 포함하는 혼합물을 포함하는 중합체는 개별적인 성분들을 혼합함으로써 일반적으로 제조된다. 적합한 혼합 장치 및 혼합 방법은 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들면, 화학식 I의 전이 금속 착물의 규정량을 적당한 중합체 용액과 혼합할 수 있다. 적합한 중합체는 전술한 바와 같다. 중합체 용액을 제조하는 데 적합한 용매는 사용된 중합체에 따라 달라지며 이는 당 기술 분야에 숙련된 자에 공지되어 있다. 용매를 제거하면 본 발명에 따라 사용된 중합체가 생성되며, 이 중합체는 적당한 중합체와 화학식 I의 전이 금속 착물의 혼합물을 포함한다. 대안으로서, 전이 금속 착물 및 중합체는 용매를 첨가하지 않고서 고체 상태에서 서로 혼합할 수 있다.

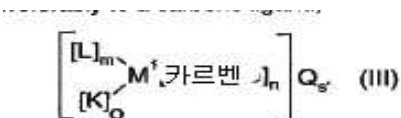
화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물 및 적어도 하나의 중합체를 포함하는 혼합물을 함유한 본 발명의 중합체에 있어서, 전이 금속 착물의 양은 사용된 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내는지 여부에 따라 달라진다. 사용된 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내는 경우에, 화학식 I의 전이 금속 착물의 양은 중합체 및 화학식 I의 전이 금속 착물의 전체량을 기준으로 일반적으로 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 20 중량%이다. 사용된 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내지 않는 경우, 화학식 I의 전이 금속 착물의 양은 일반적으로 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 35 중량%이다. 화학식 I의 전이 금속 착물 및 중합체의 전체량은 100 중량%이다.

사용된 중합체는 일반적으로 GPC(폴리스티렌 표준물질을 사용한 겔 투과 크로마토그래피)를 사용하여 측정했을 때  $10^2$  내지  $10^6$ 의 분자량을 지니며, 바람직하게는  $10^3$  내지  $5 \times 10^5$ 의 분자량을 지니고, 특히 바람직하게는  $10^4$  내지  $3 \times 10^5$ 을 지닌다.

b) 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물이 적어도 하나의 중합체에 공유 결합한 본 발명에 따라 사용된 중합체의 제조 방법은 하기의 방식에 따라 수행할 수 있다:

ba) 적어도 하나의 작용기가 있는 중합체, "중합체"-(T)<sub>p</sub>,를 하나 이상의 기 Q의 작용화된 하기 화학식 III의 적어도 하나의 전이 금속 착물과 반응시킨다. 여기서 Q는 리간드 K, 리간드 L 또는 카르벤 리간드, 바람직하게 카르벤 리간드에 공유 결합 된다.

화학식 III



상기 식에서, 기호들은 다음의 의미를 지닌다:

$M^f$ 은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

카르벤은 무전하성의 또는 1가 음이온성의 1 자리, 2 자리 또는 3 자리일 수 있는 카르벤 리간드이며, 또한 비스카르벤 또는 트리스카르벤 리간드일 수 있고;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이며, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있으며;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드로서, 포스핀, 바람직하게는 트리알킬포스핀, 트리아릴포스핀 또는 알킬아릴포스핀, 특히 바람직하게는  $\text{PAr}_3$  (여기서, Ar은 치환되거나 또는 비치환된 아릴 라디칼이며,  $\text{PAr}_3$  내 3개의 아릴 라디칼은 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있음), 특히 바람직하게는  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PnBu}_3$ ,  $\text{PEt}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ,  $\text{PnBu}_2\text{Ph}$ ; 포스포네이트 및 이의 유도체, 아르세네이트 및 이의 유도체, 포스파이트, CO; 알킬 또는 아릴기에 의해 치환될 수 있는 피리딘; 니트릴 및  $M^1$ 와  $\pi$  착물을 형성하는 디엔류, 바람직하게는  $\eta^4$ -디페닐-1,3-부타디엔,  $\eta^4$ -1,3-펜타디엔,  $\eta^4$ -1-페닐-1,3-펜타디엔,  $\eta^4$ -1,4-디벤질-1,3-부타디엔,  $\eta^4$ -2,4-헥사디엔,  $\eta^4$ -3-메틸-1,3-펜타디엔,  $\eta^4$ -1,4-디톨릴-1,3-부타디엔,  $\eta^4$ -1,4-비스(트리메틸실릴)-1,3-부타디엔 및  $\eta^2$ - 또는  $\eta^4$ -시클로옥타디엔(각각 1,3 및 각각 1,5), 특히 바람직하게는 1,4-디페닐-1,3-부타디엔, 1-페닐-1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔, 부타디엔,  $\eta^2$ -시클로옥텐,  $\eta^4$ -1,3-시클로옥타디엔, 및  $\eta^4$ -1,5-시클로옥타디엔으로 구성된 군에서 선택되고;

n은 카르벤 리간드의 수이고, 적어도 1이며,  $n > 1$ 인 경우에 화학식 I의 착물에서 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

o는 리간드 K의 수이고, o는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

여기서  $n + m + o$ 의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수, 각각의 리간드 카르벤, L 및 K에 의해 채워진 배위 자리의 수, 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단 n은 적어도 1이고; 그리고

Q와 T는 공유 결합을 형성하도록 서로 연결될 수 있는 라디칼이며, 여기서 라디칼 Q는 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤 하나에 결합하며, 라디칼 T는 중합체의 말단 기 또는 중심 단위에 공유 결합하며;

s'는 1 내지 3의 정수이며,  $s' > 1$ 의 경우에, Q 기는 동일한 리간드 또는 다른 리간드 K, 리간드 L 또는 리간드 카르벤에 결합하는데, 바람직하게는 카르벤에 결합하고;

p'는 중합체 중의 라디칼 T의 수이고, p'는 중합체의 분자량에 좌우되며, p'는, 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내는 경우, 전이 금속 착물의 양이 중합체 및 전이 금속 착물의 전체 양을 기준으로 일반적으로 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 20 중량%로 존재하도록 선택되며, 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내지 못하는 경우, 전이 금속 착물의 양이 중합체와 전이 금속 착물의 전체 양을 기준으로 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 35 중량%이 되도록 선택된다.

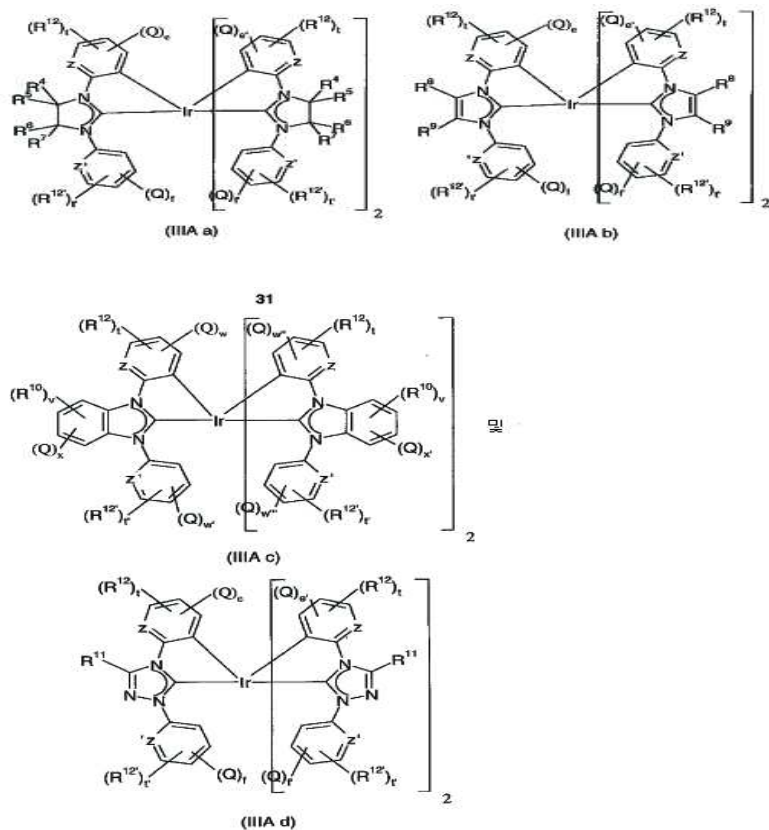
기호 K, L,  $M^1$ , 카르벤, m, n 및 o의 바람직한 정의는 전술한 바와 같다. 또한 카르벤 리간드에 대한 바람직한 결합 지점은 전술한 바와 같으며, 화학식 III의 전이 금속 착물에서 Q 라디칼은 이들 결합 지점을 채운다.

적당한 작용화된 중합체는 폴리플루오로안센, 폴리플루오렌, 폴리-p-페닐렌-비닐렌, 폴리아세틸렌, 폴리카르바졸, 폴리티오펜, 폴리스티렌, 폴리(메트)아크릴레이트, 특히 폴리메틸 메타크릴레이트, 및 적어도 하나의 작용기 T를 지니는 전술한 중합체의 유도체로 구성된 군에서 선택된다. 작용화된 중합체는 전술한 바와 같이 단독 중합체 또는 공중합체로 존재할 수 있다.

사용된 작용화 중합체는 GPC(폴리스티렌 표준물질을 사용함)로 측정했을 때  $10^2$  내지  $10^6$ 의 분자량을 지니며, 바람직하게는  $10^3$  내지  $5 \times 10^5$  을 지니며, 더욱 바람직하게는  $10^4$  내지  $3 \times 10^5$  분자량을 지닌다.

바람직한 전이 금속 착물들은 화학식 IIIAa 내지 IIIAd의 전이 금속 착물이다:





상기 식에서, 기호  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{12'}$ ,  $Y^3$ ,  $v$ ,  $t$ ,  $t'$ ,  $z$  및  $z'$ 는 전술한 의미를 나타내며, 화학식 IIIAa의 착물에서 라디칼  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  또는  $R^7$  라디칼 중 1개 또는 2개, 화학식 IIIAb의 착물에서  $R^8$  또는  $R^9$  중 1개 또는 2개, 및 화학식 IIIAd의 착물에서 라디칼  $R^{11}$ 은 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개의 Q 기에 의해 치환될 수 있거나, 또는 화학식 IIIAa 및 IIIAb의 착물의 경우에서  $R^{11}$ 은, 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 Q기에 의해 치환될 수 있으며;

밋

화학식 IIIAa, IIIAb, IIIAc, 및 IIIAd의 각 착물에서 모든 Q기의 총합은 각 경우에서 s', 즉 e, f, e', f'이며, Q에 의해 치환될 수 있는 라디칼 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 및 R<sup>11</sup>의 수는 화학식 IIIAa, IIIAb, 및 IIIAd의 착물에서 각각 0, 1, 2 또는 3이며, 각 착물에서 Q 기의 총합은 s'이고; 및 화학식 IIIAc의 착물에서 w, w', w'', w''', x 및 x'는 0, 1, 2, 또는 3이며, 착물에서 Q 기의 총합은 s'이고;

Q는 작용화된 중합체에 결합을 형성할 수 있는 라디칼이며;

여기서 Q 기를 지닐 수 있는 Ir(III)의 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있다. 특히, 카르벤 리간드 하나만이 1개 또는 그 이상의 Q 기를 지니면서 다른 카르벤 리간드는 Q 기를 전혀 지니지 않도록 하는 것이 가능하다. 대안으로서, 2 개 또는 3 개의 카르벤 리간드 각각은 다른 위치에서 하나 이상의 Q' 기를 포함하는 것도 가능하다.

화학식 IIIAb 및 화학식 IIIAc의 전이 금속 착물이 특히 바람직하다.

사용된 작용화 중합체의 작용기 T와 라디칼 Q의 정의는 결합의 바람직한 형태에 좌우된다. 전이 금속 착물과 중합체 간의 공유 결합의 적절한 형태는 전술한 바와 같다.

Q 및 작용화된 중합체 상의 작용기 또는 작용기들 T는 할로젠, 예를 들면 Br, I 또는 Cl, 알킬설폰닐옥시, 예를 들면 트리플루오로메탄설폰닐옥시, 아릴설폰닐옥시, 예를 들면 톨루엔설폰닐옥시, 붕소-함유 라디칼, OH, COOH, 활성화된 카르복실 라디칼, 예를 들면 산 할라이드, 산 무수물 또는 에스테르,  $-N \equiv N^+X^-$  (여기서,  $X^-$ 는 할라이드, 예를 들면  $Cl^-$  또는  $Br^-$ 임),

SH, SiR<sub>2</sub>"X(여기서, X는 F, Cl, 및 Br에서 선택된 할로젠임), 및 NHR(여기서, R 및 R"는 각각 수소, 아릴 또는 알킬임)로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하며, 그리고 전술한 라디칼들은 단일 결합을 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 직접 결합될 수 있거나, 링커 -(CR'<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-(여기서, 라디칼 R'는 각각, 서로 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이며 q는 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 11이며, 링커 -(CR'<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-의 하나 이상의 메틸렌기는 -O-, -S-, -N(R)-, -Si(R<sub>2</sub>)-, -CON(R)-, -CO-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -CH=CH- 또는 -C≡C-로 치환될 수 있으며, 이때 R은 수소, 아릴 또는 알킬임)를 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 결합할 수 있거나, 또는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 할로젠, CN 또는 NO<sub>2</sub>와 같은 치환체에 의해 치환될 수 있는 링커로서 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 아릴렌기를 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 결합할 수 있다. 전술한 기들이 선택되면 중합체 상의 각각의 작용기는 전이 금속 착물 또는 착물들 상의 각 작용기와 반응할 수 있다. 서로 반응할 수 있는 적합한 기의 적절한 조합은 당 업자에게 잘 알려져 있다.

예를 들면, 전이 금속 착물은 화학식 III의 Q가 OH 또는 COOH인 경우 에스테르 결합을 통해서 중합체에 의해 결합할 수 있으며, 작용화된 중합체는 작용기들 T로서 OH 또는 COOH를 상응하게 지닌다.

또한, 전이 금속 착물은 Q가 활성화된 카르복실 라디칼, 예를 들면 산 할라이드, 바람직하게는 산 클로라이드 라디칼, 산 무수물 라디칼 또는 에스테르 라디칼인 경우 아마이드 결합 또는 NHR에 의해 중합체에 결합할 수 있으며, 작용화된 중합체는 작용기 T로서 상응하게 적어도 하나의 활성화된 카르복실 라디칼, 예를 들면 산 할라이드 라디칼, 바람직하게는 산 클로라이드 라디칼, 산 무수물 라디칼 또는 산 에스테르 또는 NHR을 포함한다. R은 수소, 알킬 또는 아릴이다.

또한, 중합체에 대한 전이 금속 착물의 결합은 아조 커플링에 의해 달성될 수 있으며, 여기서 각 경우에서 Q 또는 T는 -N≡N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>이며, X<sup>-</sup>는 할라이드, 예를 들면 Cl<sup>-</sup> 또는 Br<sup>-</sup>이다. 다른 기 T 또는 Q는 수소이다. 디아조늄 염의 커플링은 전자가 풍부한 방향족을 사용하여 수행한다. 적당한 전자 풍부한 방향족 및 이들의 제조 방법 및 적합한 디아조늄 염의 제조는 당 업자에게 공지되어 있다.

또한, 전이 금속 착물은 커플링 반응에 의해 형성될 수 있는 단일 결합을 통해 중합체에 결합될 수 있다. 적합한 커플링 반응은 당 업자에게 잘 알려져 있다. 예를 들면 니켈 또는 팔라듐 화합물 존재하의 쿠마다(Kumada) 커플링, 네기쉬(Negishi) 커플링, 야마모토(Yamamoto) 커플링 또는 스즈키 반응에 의한 커플링을 사용하는 것이 가능하다. 이러한 경우에 있어서, Q와 작용화된 중합체의 작용기 T는 할로젠, 알킬설폰닐옥시, 아릴설폰닐옥시 또는 붕소-함유 라디칼로부터 선택된다.

붕소-함유 라디칼은 화학식 -B(O-[C(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>)-O 또는 B(OR<sup>16</sup>)<sub>2</sub>의 붕소 함유 라디칼인 것이 바람직하며, 여기서 라디칼 R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>은 각 경우에 있어서 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서 서로 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬이며, n은 2 내지 10의 정수이고, 라디칼 R<sup>15</sup> 및 R<sup>16</sup>으로 바람직한 것은 각 경우에 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서 각각은 수소 또는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, s-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실, s-헥실, n-헵틸, 이소헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실 또는 n-옥타데실, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, s-펜틸, 네오펜틸, 1,2-디메틸프로필, 이소아밀, n-헥실, 이소헥실, s-헥실, 또는 n-데실, 특히 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬로서, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, s-부틸, 또는 t-부틸이며, 더욱 특히 바람직하게는 메틸이고; n은 바람직하게는 2 내지 5의 정수이다. 더욱 바람직한 것은 하기 화학식의 붕소 함유 라디칼이다:



바람직한 구체예에 있어서, 화학식 I의 전이 금속 착물이 중합체에 공유 결합한 본 발명에 따른 중합체는 커플링 반응, 바람직하게는 니켈 또는 팔라듐 화합물 존재하의 쿠마다 커플링 반응, 네기쉬 커플링, 야마모토 커플링 또는 스즈키 반응에 의해 제조된다.

니켈 또는 팔라듐 화합물은 산화 상태가 0인 것이 특히 바람직하며, 또는 팔라듐의 경우 Pd(II) 염과 리간드의 혼합물에서 존재하는 것으로서, 예를 들면 Pd(ac)<sub>2</sub> 및 PPh<sub>3</sub>이다. 더욱 특히 바람직한 것은 상업적으로 시판되는 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 [Pd(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 및 상업적으로 시판되는 니켈 화합물, 예를 들면 Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ni(1,5-시클로옥타센)<sub>2</sub>, ("Ni

(cod)<sub>2</sub>"), Ni(1,6-시클로데카센)<sub>2</sub> 또는 Ni(1,5,9-알-트랜스-시클로데카센)<sub>2</sub>이다. 특히 바람직한 것은 [Pd(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] 및 Ni(cod)<sub>2</sub>이다. 커플링 반응을 수행하기 위해서, 사용된 촉매에 따라 과량의 P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 또는 1,5-시클로옥타센을 첨가할 수 있다.

팔라듐 또는 니켈 화합물 존재하에 네기쉬 커플링(Negishi coupling)을 수행하는 데 있어서, 사용된 화학식 III의 전이 금속 착물의 양을 기준으로, 즉 0.1 내지 10 몰 %의 Pd 또는 Ni를 사용하는 것은 일반적으로 충분하다. 할라이드와 유기아연 화합물간의 커플링 반응은 일반적으로 Zn 분진과 할라이드와의 반응에 의해서 또는 염화아연과 리튬화 종의 반응에 의해서 얻어진다. 네기쉬 커플링의 경우에 있어서, Q와 T는 할로젠이며, 전이 금속 착물 또는 중합체는 Zn 분진과 반응한 후 실제 커플링 반응을 일으킨다. 대안으로서, Q 와 T는 할로젠이며 다른 라디칼은 염화화아연과 반응하는 Li이다.

스즈키 커플링(Suzuki coupling)을 수행하는 데 있어서, 사용된 화학식 III의 전이 금속 착물의 양을 기준으로 0.1 내지 10 몰 %의 Pd를 사용하는 것이 일반적이다. 커플링 반응은 붕소-함유 화합물, 바람직하게는 화학식 -B(O-[C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-O)를 지닌 붕소-함유 화합물이거나, 또는 이 커플링 반응은 붕소산 또는 디알킬 붕소산염과 할라이드간에 일어난다. 스즈키 커플링에 있어서, 그러므로 Q는 할로젠이고, T는 붕소 함유 라디칼이거나, 또는 T는 할로젠이며 그리고 Q는 붕소-함유 라디칼이다. Q 또는 T는 스즈키 커플링 반응에서 할로젠 대신에 알킬설폰닐 또는 아릴 설폰닐이다.

쿠마다 커플링(Kumada coupling)은 일반적으로 사용된 화학식 III의 전이 금속 착물의 양을 기준으로 할 때 0.1 내지 10 몰 %의 Ni 또는 Pd의 존재하에서 수행된다. 할라이드 및 그리나르 화합물 간에 커플링 반응이 일어나며, 이 그리나르 화합물은 할라이드와 마그네슘과의 반응에 의해 제조된다. 쿠마다 커플링의 경우, Q와 T는 그러므로 할로젠이며, 작용화된 전이 금속 착물 또는 작용화된 중합체는 마그네슘과 반응한 후 실제 커플링 반응이 일어난다.

야마모토 커플링(Yamamoto coupling)을 수행할 때, 사용된 화학식 III의 전이 금속 착물의 양을 기준으로 Ni 커플링 시약, 바람직하게는 Ni(cod)<sub>2</sub>의 화학량론적 양을 사용하는 것이 일반적이다. 그러나, 이 반응은 형성된 Ni(할로젠)<sub>2</sub> 염이 활성화된 아연에 의해 다시 환원되어 이것이 서킷으로 되돌아가는 방식으로 촉매적으로 수행할 수 있다. 커플링 반응은 2개의 할라이드 사이에서 일어난다. 그러므로, 야마모토 커플링의 경우, Q 또는 T는 할로젠이다. 또한, Q 및 T는 야마모토 커플링에서 할로젠 대신에 알킬설폰닐 또는 아릴설폰닐일 수 있다.

커플링 반응은 일반적으로 유기 용매, 예를 들면 톨루엔, 에틸벤젠, 메타-크실렌, 오르토-크실렌, 디메틸포름아미드(DMF), 테트라히드로푸란, 디옥산 또는 전술된 용매들의 혼합물 중에서 수행되는 것이 일반적이다. 용매 또는 용매들은 커플링 반응이 일어나기 전에 통상적인 방법에 따라 미량의 수분도 지니지 않는 용매이다.

일반적으로, 커플링 반응은 본 목적에 사용되기에 적합한 보호 기체하에서, 질소 또는 불활성 기체, 특히 아르곤을 사용하여 수행된다.

염기 존재하에, 특히 스즈키 커플링 반응을 통해 수행되는 커플링 반응에서, 예를 들면 유기 아민, 특히 트리에틸아민, 피리딘 또는 콜리딘이 사용된다.

염기 존재하에 수행되는 커플링 반응, 바람직하게는 스즈키 커플링 반응은 염기성 염, 예를 들면 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 알콕사이드, 알칼리 금속 포스페이트, 알칼리 금속 카보네이트 또는 알칼리 금속 바이카보네이트의 존재하에, 필요하다면 18-크라운-6과 같은 크라운 에테르 존재하에 수행된다. 또한, 커플링 반응은 필요하다면 상 전이 촉매 존재하에 알칼리 금속 카보네이트의 수성 용액을 사용하여 2개의 상 반응으로 수행될 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 반응 전에 수분의 유기 용매를 제거할 필요는 없다. 알콕사이드 또는 히드록사이드 또한 바람직한 염기로 사용된다.

커플링 반응은 일반적으로 10 분 내지 2일간 수행하며, 바람직하게는 2 시간 내지 24 시간 동안 수행한다. 압력 조건은 별로 중요하지 않으나, 대기압인 것이 바람직하다. 일반적으로, 커플링 반응은 승온 하에서 수행되며, 바람직하게는 80℃ 내지 유기 용매의 비점 또는 용매 혼합물의 비점의 범위에서 수행된다. 작용화된 전이 금속의 라디칼 Q:작용화된 중합체의 라디칼 T의 총합의 몰비는 일반적으로 1:1 내지 30:1이며, 바람직하게는 1:1 내지 15:1이고, 특히 바람직하게는 1.2:1 내지 6:1이다.

작용화된 중합체는 하나 이상의 작용기를 포함할 수 있다. 이는 화학식 III의 작용기가 1개 또는 다수 개의 작용기를 가지는 전이 금속 착물 다수개를 1개 또는 그 이상의 다수개 작용화된 중합체에 결합할 수 있다는 것을 의미한다. 그러므로 작용화된 중합체:1개 또는 다수개의 작용화된 금속 착물의 몰 비는 특정 수의 작용화된 중합체에 결합한 작용화된 전이 금속 착물의 수와 중합체 및 전이 금속 착물의 결합 지점의 수에 좌우된다.

사용된 작용화 중합체는 당업자에 공지된 방식에 따라 제조할 수 있다.

사용된 화학식 III의 작용화된 금속 착물들은 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 알려진 방법에 따라 제조될 수 있다. 이들 착물을 제조하는 적합한 방법은, 예를 들면, 리부 문헌들, 즉 문헌[Advances in Organometallic Chemistry, Vol., 48, pp.1-69(W.A. Hermann et al.), Angew. Chem. 1997, 109, pp. 2256-2282(W.A.Hermann et al.)] 및 문헌[Chem. Rev. 2000, 100, pp. 39-91(G. Bertrand et al.)] 및 본원에 인용된 참고 문헌에 기술되어 있다.

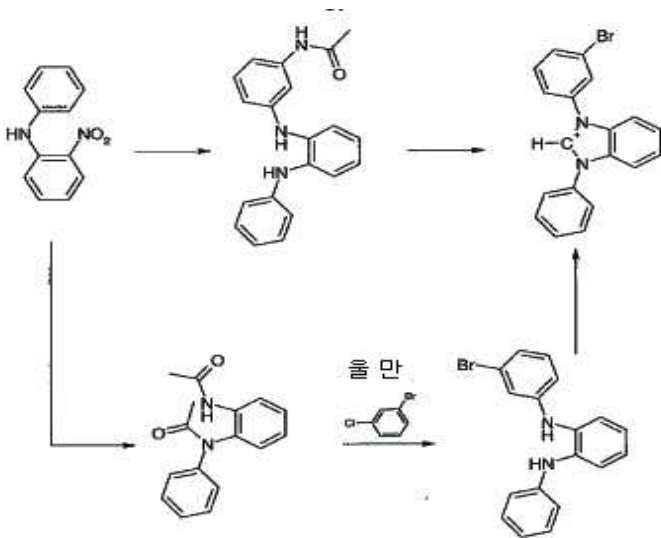
한 구체예에 있어서, 화학식 III의 작용화된 전이 금속 착물들은 각 카르벤 리간드에 상응하는 리간드 전구체의 탈 양성자화 반응 및 소정의 금속을 포함하는 적당한 금속 착물과 후속적으로 반응시키는 것에 의해 제조된다. 또한 반즐릭(Wanzlick) 올레핀을 직접 사용하여 전이 금속 착물을 제조하는 것도 가능하다.

적합한 리간드 전구체는 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 알려져 있다. 이 전구체로 바람직한 것은 양이온 전구체이다.

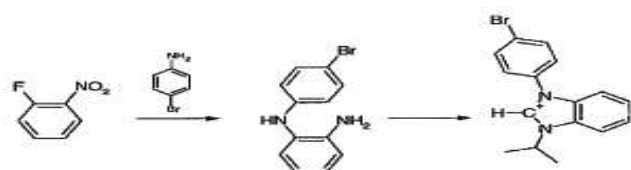
화학식 III의 전이 금속 착물을 제조하는 적합한 공정은 PCT 출원의 발명의 명칭 "Übergangsmetallkomplexe mit Carbenliganden als Emitter für organische Licht-emittierende Dioden(OLED)"으로 출원 번호 "... "으로 개시된 전이 금속 착물을 제조하는 공정과 유사한 공정으로 수행되며, 이 출원은 본 특허 출원과 동시에 출원된 것이므로 선원 공개 문헌이 아니다. 이 제조방법에 있어서, 리간드 K, L 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤이 라디칼 Q를 지니는 것이 보장되어야 한다.

Q가 Br인 화학식 III의 화합물의 카르벤 리간드를 제조하는 두 가지 방법은 하기 도식 1 및 2에 나타나 있다.

#### 반응 도식 1



#### 반응 도식 2



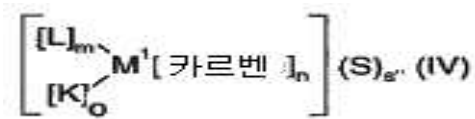
반응 도식 1과 2에 도시된 리간드들을 제조하기 위한 반응 조건은 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 잘 알려져 있다.

bb)

본 발명에 따라 사용되며, 중합체에 공유 결합하는 화학식 I의 전이 금속 착물을 포함하는 중합체의 제조 방법은 화학식 III의 전이 금속 화합물을 작용화된 중합체 내에 유입하고 또한 2 작용성 또는 3 작용성 단위를 지닌 적어도 하나의 전이 금속-카르벤을 중합체의 주쇄 내로 유입함으로써 수행될 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 본 합성은 일반적으로 기존의 작용화된 중합체의 반응이 아니라 2 작용성 또는 3 작용성 단위를 지닌 적어도 하나의 전이 금속 착물의 존재하에 중합체를 제조하는 것에 관한 것이다.

그러므로 본 발명은 추가로 중합체에 공유 결합한 화학식 I의 적어도 하나의 전이 금속 착물을 함유하는 중합체의 사용 방법을 제공하는데, 이 금속 착물은 S는 하나 이상의 리간드 K, L 또는 카르벤, 바람직하게는 카르벤에 결합한 하기 화학식 IV의 공단량체와 중합-활성 기를 지닌 단량체들을 공중합시킴으로써 제조될 수 있다.

화학식 IV



상기 식에서, 기호들은 하기의 의미를 갖는다:

$M^1$ 은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

카르벤은 무전하성의 또는 1가 음이온성의 1 자리, 2 자리 또는 3 자리일 수 있는 카르벤 리간드이며, 또한 비스카르벤 또는 트리스카르벤 리간드일 수 있고;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드로서, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이며, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있으며;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드이고;

n은 카르벤 리간드의 수이고, 적어도 1이며,  $n > 1$ 인 경우에 화학식 I의 착물에서 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

o는 리간드 K의 수이고, o는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

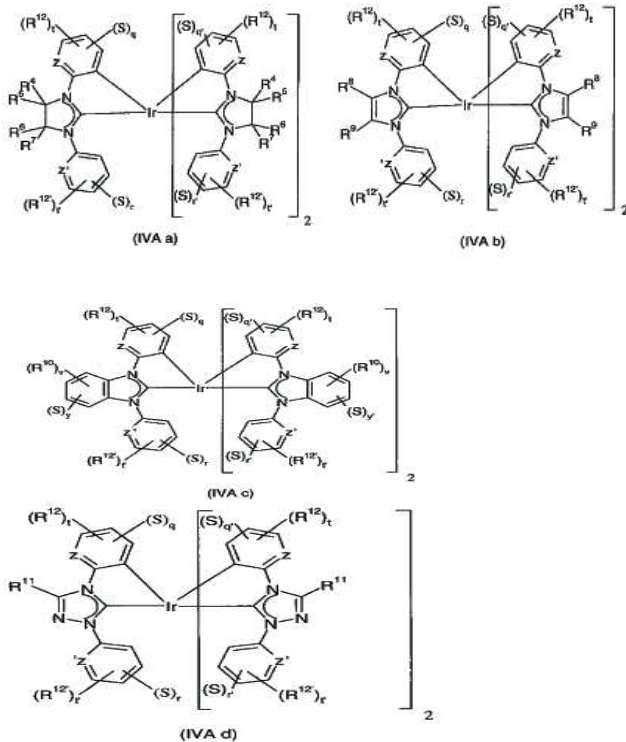
여기서  $n + m + o$ 의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수, 각각의 리간드 카르벤, L 및 K에 의해 채워진 배위 자리의 수, 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단 n은 적어도 1이고;

S는 단량체의 중합-활성 기에 의해 중합될 수 있으며 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 결합하는 기이며;

$s''$ 는 1 내지 3의 정수이며,  $s'' > 1$ 인 경우에 S기는 서로 동일한 리간드이거나 또는 서로 다른 리간드 K, L 또는 카르벤, 바람직하게는 카르벤에 결합한다.

한 가지 구체예에 있어서, S기는 화학식 IV의 전이 금속 착물에서 동일한 카르벤 리간드에 결합할 수 있거나 또는 화학식 IV의 전이 금속 착물에서 서로 다른 카르벤 리간드에 결합할 수 있다.

특히 바람직한 화학식 IVAa 내지 IVAd의 전이 금속 착물은 S기가 동일한 카르벤 리간드 또는 서로 다른 카르벤 리간드에 결합하는 경우이다:



상기 식에서, 기호  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{12'}$ ,  $Y^3$ ,  $v$ ,  $t$ ,  $t'$ ,  $z$  및  $z'$ 는 전술한 의미를 지니며, 그리고

S는 단량체의 중합체 활성-기로 중합될 수 있는 기이고,

$q, r, y, q', r', y'$ 는 각각 0 내지 3이며, 여기서  $q + r + y + q' + r' + y' = s''$  이고  $s''$ 는 1 내지 3의 정수이고,

$(S)_{q'}$ 기,  $(S)_r$ 기 및 또는  $(S)_y$ 기를 지닐 수 있는 Ir(III) 상의 2개의 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있다. 특히, 2개의 카르벤 리간드 중 오직 하나가 1개 또는 그 이상의 S기를 지니는 한편 다른 카르벤 리간드는 S기를 지니지 않는 것이 가능하다. 대안으로서 2개의 카르벤 리간드 각각은 하나 이상의 S기를 지닐 수 있지만, 다른 위치에서 지니며: 예를 들면, 하나의 카르벤 리간드에서  $q'$ 는 0이고  $r'$ 는 1이며, 다른 카르벤 리간드에서  $q'$ 는 1이고  $r'$ 는 0이다.

특히 바람직한 것은 화학식 IVAb 및 IVAc의 전이 금속 착물이다.

본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 중합=활성 기들 및 이 중합=활성 기와 중합할 수 있는 기들은 서로 중합할 수 있는 모든 기들이다. 중합=활성 기 및 중합 활성 기와 중합될 수 있는 S기는 바람직하게는 포르밀 기, 포스포늄 기, 할로젠 기, 예를 들면 Br, I, Cl, 비닐 기, 아크릴로일 기, 메타크릴로일 기, 할로메틸 기, 아세토니트릴기, 알킬설폰옥시 기, 예를 들면 트리플루오로메틸설폰옥시 기, 아릴설폰옥시기, 예를 들면 톨루엔설폰옥시 기, 알데하이드 기, OH 기, 알콕시 기, COOH 기, 활성화된 카르복실 기, 예를 들면 산 할라이드, 산 무수물 또는 에스테르, 알킬포스포네이트 기, 설포늄 기 및 붕소-함유 라디칼, 바람직하게는 할로젠 기, 알킬설폰일 기, 아릴설폰옥시 기, 시클릭 올레핀 기 및 붕소-함유 기로 구성된 군에서 선택된다.

전술한 중합=활성 기는 각 경우에서 단일 결합을 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 직접 결합할 수 있거나, 또는 링커  $-(CR'_2)_{q''}-$ 를 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 결합할 수 있거나(여기서, 라디칼 R'는 각각, 서로 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이며,  $q''$ 는 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 11이

며, 링커  $-(CR'_2)_q-$  의 하나 이상의 메틸렌기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R)-$ ,  $Si(R_2)-$ ,  $-CON(R)-$ ,  $-CO-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-O-C(O)-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$  에 의해 치환될 수 있으며, 이때 R은 수소, 아틸 또는 알킬임), 또는 알킬 라디칼, 아틸 라디칼, 할로젠, CN 또는  $NO_2$ 와 같은 치환체에 의해 치환될 수 있는 링커로서  $C_6-C_{18}$  아틸렌기를 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 결합할 수 있다. 링커와 중합-활성 기의 적합한 조합은 당 기술 분야의 당업자에게 잘 알려져 있다. 전술한 기들을 선택하면 전이 금속 착물 상의 각각의 중합-활성 기는 사용된 단량체들의 각각의 중합-활성 기와 반응할 수 있다. 반응할 수 있는 적합 가능한 조합은 당 기술 분야에 숙련된 자에게 잘 알려져 있다.

적합한 붕소-함유 라디칼은 Q의 정의에서 전술한 붕소-함유 라디칼이다.

본 발명에 따라 사용된 중합재를 제조하기에 적합한 중합 공정은 다음과 같다:

- 위티그(Wittig) 반응에서 알데히드 기와 포스포늄 염의 기와의 반응에 의한 공중합;
- 호머 와드스워스-엠몬스(Homer-Wadsworth-Emmons) 반응에서 알데히드 기와 알킬포스포네이트 기와의 반응에 의한 공중합;
- Heck(Heck) 반응에서 비닐 기와 할라이드 기와의 반응에 의한 공중합;
- 탈수소할로젠화 반응에서 2개의 할로메틸 기의 중축합;
- 설포늄 염의 분해 방법에서 2개의 설포늄 염 기의 반응에 의한 중축합;
- 크노에베나겔(Knoevenagel) 반응에서 알데히드 기와  $-CH_2CN$  기와의 반응에 의한 공중합;
- 맥머리(McMurry) 반응에서 2개 또는 그 이상의 알데하이드 기의 공중합.

추가적 적합한 중합 방법으로는 하기의 중합 공정이 있다:

- 스즈키 커플링, 쿠마다 커플링 또는 야마모토 커플링을 통한 공중합;
- $FeCl_3$ 와 같은 산화제를 사용하는 공중합;
- 전기 중합;
- 개환 복분해 중합(ROMP: ring-opening metathesis polymerization).

전술한 중합 방법 가운데, 위티그 반응, Heck 반응, 호머-와드스워스-엠몬스 반응, 크노에베나겔 반응, 스즈키 커플 반응, 쿠마다 커플 반응, 및 야마모토 커플링 반응이 바람직하다. 이 공중합 반응은 스즈키 반응, 야마모토 커플링 반응 또는 쿠마다 커플링 반응에 의해 수행되는 것이 특히 바람직하다. 중합-활성 기로 중합될 수 있는 기들과 중합-활성 기들과의 적합한 조합은 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 잘 알려져 있다.

각 단량체가 2개의 중합-활성 기를 지니고 전이 금속 착물이 2개의 기  $S(s=2)$ 를 지닌 경우에서 중합-활성 기와 중합될 수 있는 전이 금속 착물 상의 S 기들과 단량체들의 중합-활성 기들의 적합한 조합은(A와 B의 각 경우에서) 다음과 같다:

**[표 1]**

A	B
알데하이드 기	포스포늄 염 기
비닐 기	할라이드 기
알데하이드 기	알킬포스포네이트 기
할로메틸 기	할로메틸 기

설폰염 기	설폰염 기
알데하이드 기	-CH <sub>2</sub> CN 기
알데하이드 기	알데하이드 기
할라이드 기	할라이드 기
불소 함유기, 바람직한 불소-함유 기는 전술한 것과 같음	할라이드 기
알킬설폰닐 기	아릴설폰닐 기

여기서, 각각의 단량체와 각각의 전이 금속 착물은 1개의 A 기와 1개의 B기를 가지거나 또는 각각의 단량체 또는 각각의 전이 금속 착물은 2개의 A기와 각각의 전이 금속 착물 또는 각각의 단량체는 2개의 B기를 지닌다.

전술한 공중합 공정의 반응 조건은 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 잘 알려져 있다. 특히 바람직한 스즈키 반응, 쿠마다 커플링 반응 및 야마모토 커플링 반응은 ba)에서 언급된 바와 같다. 스즈키 반응의 적합한 반응 조건은, 예를 들면 WO 00/53656에 개시되어 있으며, 야마모토 커플링 반응의 적합한 반응 조건은 예를 들면 미국 특허 5,708,130에 개시되어 있다.

중합-활성 기와 중합될 수 있는 바람직한 중합-활성 기 및 S기는 할로젠 기, 알킬설폰닐옥시 기, 아릴설폰닐옥시기 및 불소-함유기에서 선택된다. 전술한 기들의 바람직한 구체예는 상기에서 언급한 바 있다.

중합-활성 기와 중합할 수 있는 S 기를 지닌 화학식 IV의 공단량체로 중합-활성 기를 지닌 단량체를 공중합하는 것은 니켈 또는 팔라듐 촉매 존재하에 수행하는 것이 바람직하다. 바람직한 니켈 및 팔라듐 촉매는 적당한 촉매량을 가진 것으로서 상기 ba) 하에 설명되어 있다.

또한, S기(s=1)로서 에틸렌 불포화 기를 지닌 전이 금속 착물로 에틸렌 불포화기를 지닌 단량체의 자유-라디칼 중합 반응을 수행하는 것 또한 가능하다. 바람직한 에틸렌 불포화기는 비닐 기, 아크릴로일 기 및 메타크릴로일 기이다.

자유-라디칼 중합 반응의 적합한 반응 조건은 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 알려져 있다. 적합한 공정 조건은 예를 들면 EP-A 0 637 899, EP-A 0 803 171 및 WO 96/22005에 개시되어 있다.

중합-활성기를 지닌 단량체:중합-활성 기에 의해 중합될 수 있는 S 기를 지닌 화학식 IV의 전이 금속 착물의 비는, 사용된 중합체 그 자체가 전기 발광체를 나타내는 경우 전이 금속 착물의 양은 중합체 및 전이 금속 착물의 전체량을 기준으로 일반적으로 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 20 중량%인 양이 되도록 선택되며, 사용된 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내지 않는 경우, 전이 금속 착물의 양은 일반적으로 중합체 및 전이 금속 착물의 전체량을 기준으로 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 35 중량%이 되도록 선택된다. 중합체 및 전이 금속 착물의 전체량은 100 중량%이다.

사용된 화학식 IV의 작용화된 금속 착물은 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 알려진 방법에 따라 제조될 수 있다. 이 착물을 제조하는 데 적합한 공정은, 예를 들면, 리뷰 문헌들, 즉 문헌[Advances in Organometallic Chemistry, Vol., 48, pp.1-69(W.A. Hermann et al.), 문헌[Angew. Chem. 1997, 109, pp. 2256-2282(W.A. Hermann et al.)], 문헌[Chem. Rev. 2000, 100, pp. 39-91(G. Bertrand et al.)] 및 여기에 인용된 참고 문헌에 기술되어 있다.

한 구체예에 있어서, 화학식 IV의 작용화된 전이 금속 착물은 각각의 카르벤 리간드에 해당하는 리간드 전구체의 탈 양성자화 반응 및 소정의 금속을 포함하는 적당한 금속 착물에 의한 후속 반응에 의해서 제조한다. 또한, 전이 금속 착물은 완즈트릭 올레핀을 직접 사용함으로써 제조할 수 있다.

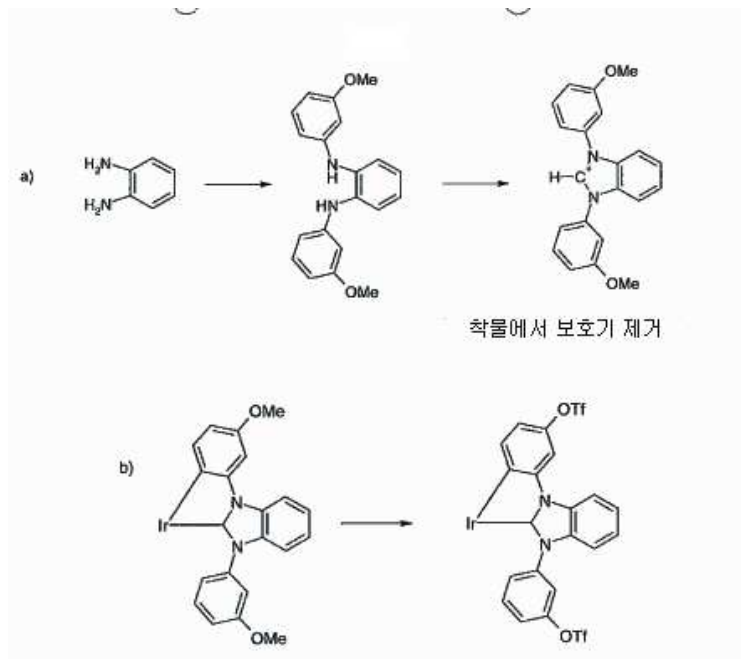
적합한 리간드 전구체는 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 알려져 있다. 이 리간드 전구체로서 바람직한 것은 양이온 전구체들이다.

화학식 IV의 전이 금속 착물을 제조하는 적합한 공정은 PCT 출원의 발명의 명칭 "Übergangsmetallkomplexe mit Carbenliganden als Emitter für organische Licht-emittierende Dioden(OLED)"으로 출원 번호 "... "으로 개시된 전이 금속 착물을 제조하는 공정과 유사한 공정으로 수행되며, 이 출원은 본 특허 출원과 동시에 출원된 것이므로 선원 공개 문헌이 아니다. 이 제조방법에 있어서, 리간드 K, L 또는 카르벤 중 하나 이상, 바람직하게는 카르벤이 라디칼 Q를 지니는 것이 보장되어야 한다.



S가 OTf인 화학식 IV의 화합물의 카르벤 리간드를 제조하는 방법은 하기 반응 도식 3에 개시되어 있다:

### 반응 도식 3



반응 도식 3에 따라 리간드를 제조하는 데 적합한 반응 조건은 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 잘 알려져 있다.

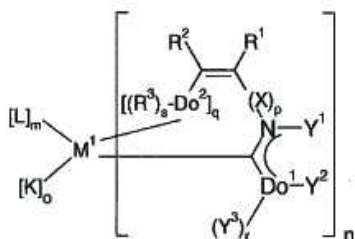
본 발명에 따라 사용되는 중합체는 유기 발광 다이오드에서 사용되기에 특히 적합하다. 이들 유기체는 고 에너지 효율 및 전력 효율이 높은 트리플렛 이미터이다. 트리플렛 이미터를 중합체 내로 혼입하면 용액으로부터 필름의 형태로, 예를 들면 스핀 코팅, 잉크젯 코팅, 또는 딥핑 공정에 의해 본 발명에 따라 사용된 중합체를 적용하는 것이 가능하다. 그러므로 본 발명에 따라 사용되는 중합체는 대면적의 디스플레이를 간단하면서 저렴하게 생성하는 것을 가능케한다.

본 발명은 추가로 다음을 함유하는 중합체를 제공한다:

폴리-p-페닐렌-비닐렌 및 이의 유도체, 폴리티오펜 및 이의 유도체, 폴리플루오렌 및 이의 유도체, 폴리플루오로안센 및 이의 유도체, 폴리아세틸렌 및 이의 유도체, 폴리아세틸렌 및 이의 유도체, 폴리스티렌 및 이의 유도체, 폴리(메트)아크릴레이트 및 이의 유도체, 및 전술한 중합체의 단량체 단위를 포함하는 공중합체로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 중합체; 및

적어도 하나의 화학식 IB의 전이 금속 착물.

### 화학식 IB



상기 식에서, 기호들은 하기의 의미들을 갖는다.

$M^1$ 은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드로서, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있으며;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드이고;

n은 카르벤 리간드의 수이고, 적어도 2이며,  $n > 1$ 인 경우에 화학식 I의 착물에서 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

o는 리간드 K의 수이고, o는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

여기서  $n + m + o$ 의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수, 각각의 리간드 카르벤, L 및 K에 의해 채워진 배위 자리의 수, 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단 n은 적어도 2이고;

$Do^1$ 은 C, P, N, O 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며, 바람직하게는 P, N, O 및 S이고, 특히 바람직하게는 N이고;

$Do^2$ 은 C, N, O, P 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며,

r은  $Do^1$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^1$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^1$ 가 O 또는 S인 경우 0이고;

s는  $Do^2$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^2$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^2$ 가 O 또는 S인 경우 0이며;

X는 실릴렌, 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 알케닐렌으로 구성된 군에서 선택되는 스페이서이며, 바람직하게는 알킬렌 또는 아릴렌이며, 특히 바람직하게는 X는  $C_1-C_3$  알킬렌 또는  $C_6-1,4$ -아릴렌(여기서, 추가의 4개의 탄소 원자 중 적어도 하나는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 i-프로필 기에 의해 치환될 수 있거나, 또는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오 기 및 SCN으로 구성된 군에서 선택된 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 기에 의해 치환될 수 있음), 매우 특히 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌 또는 1,4-페닐렌이고;

p는 0 또는 1, 바람직하게는 0이며;

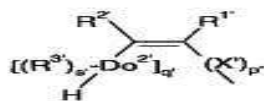
q는 0 또는 1, 바람직하게는 0이고;

$Y^1$ 과  $Y^2$ 는 함께 도너 원자  $Do^1$ 와 질소 원자 N 사이에 브릿지를 형성하되, 이 브릿지는 적어도 2개의 원자, 바람직하게는 2개 또는 3개의 원자, 특히 바람직하게는 2개의 원자를 가지며, 이들 중 적어도 하나는 탄소 원자이고 적어도 하나의 다른 원자는 바람직하게는 질소 원자로 이루어지며, 상기 브릿지는 포화될 수 있거나 또는 불포화될 수 있으며, 바람직하게는 불포화될 수 있고, 브릿지의 적어도 2개의 원자는 치환될 수 있거나 비치환될 수 있으며, 브릿지가 2개의 탄소 원자를 지니고 포화된 경우, 적어도 2개의 탄소 원자 중 하나는 치환되고;  $Y^1$ 과  $Y^2$ 기상의 치환체들은 함께 전체적으로 3개 내지 5개, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 형성하며, 이들 원자 중 하나 또는 2개의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N이며, 나머지 원자들은 탄소 원자가 되어,  $Y^1$ 과  $Y^2$ 는 이 브릿지와 함께 5 내지 7원(바람직하게는 6원)으로 이루어진 고리를 형성할 수 있으며, 이 고리는 2개의 이중 결합을 가질 수 있고, 또는 6원 또는 7원으로 이루어진 고리인 경우에는 3개의 이

중 결합을 가질 수 있으며 이 고리는 알킬 또는 아릴기에 의해 치환될 수 있고 또한 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유하며, 더욱 바람직한 고리는 6원의 방향족 고리로서 비치환된 것이거나 알킬 또는 아릴기에 의해 치환된 것이고, 또는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있는 추가의 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리와 융합한 것이며;

$Y^3$ 은 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐 라디칼이며; 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이거나,

또는

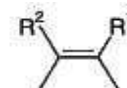


이고,

상기 식에서  $Do^{2'}$ ,  $q'$ ,  $s'$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ ,  $X'$  및  $p'$ 는 독립적으로  $Do^2$ ,  $q$ ,  $s$ ,  $R^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X$  및  $p$ 에서 정의한 것과 동일한 의미를 지니고;

$R^1$ 와  $R^2$ 는 각각, 서로 독립적으로, 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬 라디칼, 헤테로아릴 라디칼 또는 아릴 라디칼이거나; 또는

$R^1$ 와  $R^2$ 는 함께 전체적으로 3개 내지 5개의 원자, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 형성하며, 이 원자들 중 1개



또는 2개의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N이며, 나머지 원자들은 탄소 원자가 되어,  $R^1$ 와  $R^2$ 는 5원 내지 7원, 바람직하게는 6원의 고리를 형성하며, 이 고리는 이미 존재하는 이중 결합과는 별도로 1개의 이중 결합을 지닐 수 있거나 또는 6원 또는 7원의 고리에서 2개의 추가의 이중 결합을 지닐 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴기에 의해 치환될 수 있고 이중 원자, 바람직하게는 N을 포함할 수 있으며, 바람직한 고리는 비치환되거나 또는 알킬 또는 아릴기에 의해 치환된 6원 방향족 고리이거나 또는 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유하는 추가의 고리(바람직하게는 6원 방향족 고리)와 융합된 6원 방향족 고리이며;

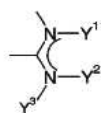
$R^3$ 은 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이고;

여기서 적어도 하나의 중합체는 화학식 IB의 전이 금속 착물과의 혼합물의 형태로 존재할 수 있거나 또는 화학식 IB의 전이 금속 착물에 공유 결합할 수 있다.

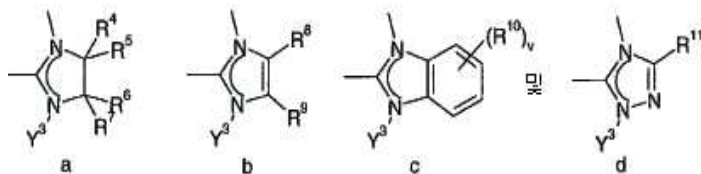
화학식 IB의 전이 금속 착물에서 기호들의 바람직하며 특히 바람직한 구체에는 본 발명에 따라 사용된 중합체에 사용된 전이 금속 착물의 관점에서 전술한 바와 같다.

배위 수 6을 지닌 중심 금속, 예를 들면 Ir(III)을 사용하는 경우 및 화학식 IB의 전이 금속 착물의 중심 금속  $M^1$ 상의 치환 패턴에 따라, 8면체 전이 금속 착물은 면 이성체 또는 자오선 이성체의 형태로 존재할 수 있거나 또는 임의의 비의면 이성체와 자오선 이성체로 이루어진 혼합물의 형태로 존재할 수 있다. 화학식 IB의 전이 금속 착물의 면 이성체 또는 자오선 이성체의 특성에 따라, 이성적으로 순수한 면 이성체 또는 이성적으로 순수한 자오선 이성체, 또는 이성체 중 하나가 과량으로 존재하거나 또는 이성체가 동량으로 존재하는 면 이성체 및 자오선 이성체의 혼합물 이성체를 사용하는 것이 바람직하다. 면 이성체와 자오선 이성체의 형성 조건은 전술한 바와 같다. 그러므로, 본 발명은 면/자오선 이성체 혼합물과는 별도로, 본 발명의 전이 금속 착물 IB의 순수한 면 이성체 또는 자오선 이성체를 포함하는 중합체를 제공하는데, 이때 이들은 치환 패턴으로 인해서 사용된 중심 금속에 존재할 수 있다: 화학식 IB의 전이 금속 착물의 면 이성체 또는 자오선 이성체의 특성에 따라, 이성적으로 순수한 면 이성체 또는 이성적으로 순수한 자오선 이성체 또는 이성체들 중 하나가 과량으로 존재하거나 또는 2개의 이성체가 동량으로 존재하는 면 이성체와 자오선 이성체와의 이성체 혼합물을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 각각의 이성체는 예를 들면 크로마토그래피, 승화 반응 또는 결정화 반응에 의해 상응하는 이성체 혼합물로부터 분리할 수 있다. 이성체를 분리하는 데 적합한 방법은 당 기술 분야에 숙련된 자에게 잘 알려져 있다.

다음의 a, b, c, d로 구성된 군에서 선택된 전이 금속 착물 IB의 기



가 바람직하다:



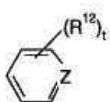
상기 식에서, 기호들은 다음의 의미를 지닌다:

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{11}$ 은 각각 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 또는 도너 또는 억셉터 작용을 가지는 치환체 (할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 아민 라디칼, 아마이드 라디칼,  $CH_2F$  기,  $CHF_2$  기,  $CF_3$  기, CN 기, 티오 기 및 SCN 기로부터 선택됨)이며, 바람직하게는 수소, 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴이며; 화학식 a의 기에서 라디칼  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , 또는  $R^7$ 중 1개 또는 2개, 화학식 b의 기에서 라디칼  $R^8$  또는  $R^9$ 중 1개 또는 2개 및 화학식 d의 기에서 라디칼  $R^{11}$ 은 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해서 치환될 수 있으며, 또는 화학식 a 및 b의 기의 경우, 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기에 의해 치환될 수 있으며, 바람직한 화학식 b의 기에서 라디칼  $R^8$  또는  $R^9$  중 1개 또는 2개는 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개에 의해 치환되거나, 또는 화학식 b의 기의 경우에 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기에 의해 치환될 수 있다.

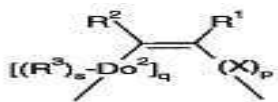
$R^{10}$ 은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐이며, 바람직하게는 알킬 또는 아릴이며, 또는 2개의 라디칼  $R^{10}$ 은 함께 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있는 융합 고리를 형성하며, 더욱 바람직하게는 2개의 라디칼  $R^{10}$ 은 함께 융합된 방향족  $C_6$  고리를 형성하며, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 추가 고리가 임의의 실시가능한 융합 방식에 의해 융합될 수 있으며, 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수 있고; 또는  $R^{10}$ 은 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오 기 및 SCN으로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이며,

$v$ 는 0 내지 4이며, 바람직하게는 0, 1, 또는 2이며, 더욱 바람직하게는 0이며, 여기서  $v$ 가 0인 경우,  $R^{10}$ 에 의해 치환될 수 있는 화학식 c의 아릴 라디칼의 4개의 탄소 원자는 수소 원자를 지니며, 화학식 c 기의 아릴 라디칼은, 임의의 존재하는 라디칼  $R^{10}$ 외에도, 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기를 지니며,

라디칼  $Y^3$ 는 상술한 바와 같다.



하기 화학식의 기는 바람직하게는 이다.



상기 식에서, 기호들은 다음을 의미한다:

Z는 CH 또는 N이며, Z는 카르벤 리간드에 대한 기의 결합 지점에 대해서 오르토, 메타 또는 파라 위치로 존재할 수 있으며;

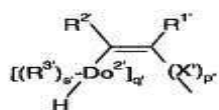
$R^{12}$ 는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 라디칼로서, 바람직하게는 알킬 또는 아릴 라디칼이며, 또는 2개의 라디칼  $R^{12}$ 은 함께 융합된 고리를 형성하는 데, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있으며, 바람직하게는 2개의 라디칼  $R^{12}$ 은 함께 융합된 방향족  $C_6$  고리를 형성하며, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 실시 가능한 융합 방식에 의해 융합할 수 있으며, 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수 있고; 또는  $R^{12}$ 는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오 기 및 SCN 으로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이며;

$t$ 는 0 내지 3이며,  $t > 1$ 인 경우 라디칼  $R^{12}$ 는 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서, 더욱 바람직하게는  $t$ 는 0 또는 1 이고, 기는 존재하는 임의의  $R^{12}$ 외에도 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2 개의 기를 지닐 수 있다.

화학식 II의 카르벤 리간드에 있어서,  $Y^3$ 은 상술한 기들과 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며, 이 기는 전술한 바와 같은 다음의 의미를 지닌다:

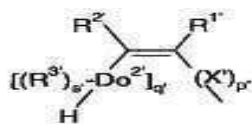
수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이거나




또는

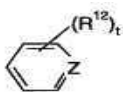


으로서

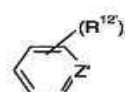
여기서  $Do^{2'}$ ,  $q'$ ,  $s'$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ ,  $X'$  및  $p'$ 는 각각 독립적으로  $Do^2$ ,  $q$ ,  $s$ ,  $R^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X$  및  $p$ 와 동일한 의미를 지닌다.



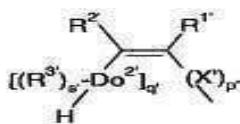
Y<sup>4</sup>가 인 화학식에서 인 구조를 지니고, Y<sup>3</sup>가 인 화학식 II의 카르벤




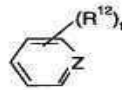
인 구조를 지니고,  $Y^3$ 가



인 화학식 II의 카르벤

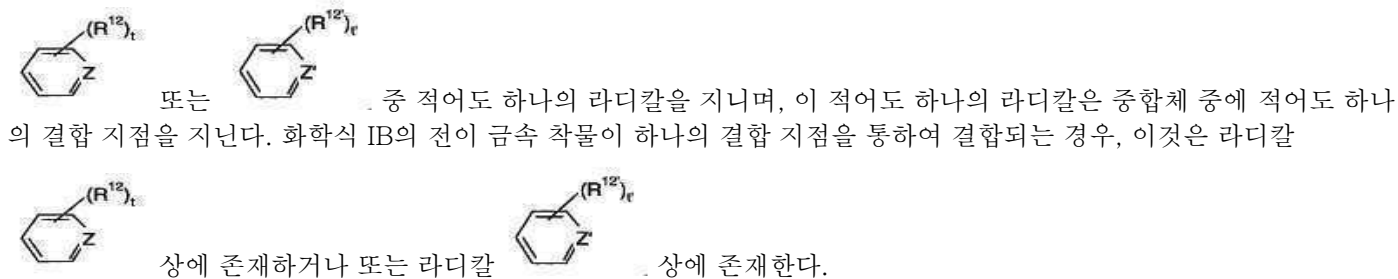


추가의 적합한 카르벤 리간드는  $Y^4$ 가  $H$ 인 화학식에서  구조를 지니고,  $Y^3$ 은 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼인 카르벤 리간드이다.

구조를 지니고,  $Y^3$ 은 수소 원

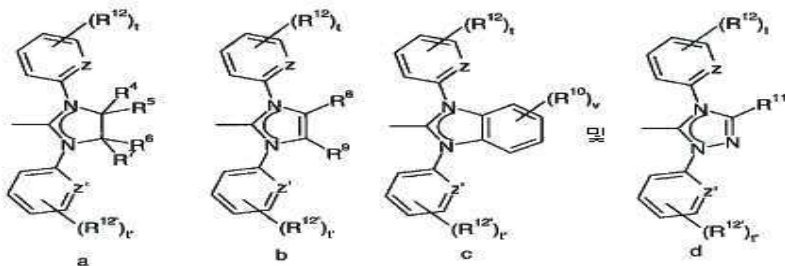
여기서 기호들의 정의는 전술한 정의에 따른다.

화학식 IB의 적어도 하나의 전이 금속 착물이 중합체에 결합하는 경우, 이 결합은 화학식 II의 하나 이상의 카르벤 리간드를 통하여 이루어지는 것이 바람직하며, 이때 상기 리간드는 라디칼  $Y^3$  또는  $Y^4$ 로서



결합 지점이 2개인 경우에, 이 2개의 결합 지점은 동일한 라디칼 상에 존재할 수 있거나, 또는 각각은 전술한 라디칼 중 하나에 존재할 수 있는데, 이것이 바람직하다. 2 개의 결합 지점이 2 개의 다른 카르벤 리간드 상에 존재하는 것도 가능하다. 이들 지점은 또한 동일한 라디칼 상에 존재할 수 있으며, 예를 들면 각 경우에 라디칼 Y<sup>3</sup>상에 존재하며, 이들 지점은 다른 카르벤 리간드에서 또는 다른 라디칼 상에서 존재할 수 있으며, 예를 들면 하나의 카르벤 리간드에서는 라디칼 Y<sup>3</sup> 상에 존재하고 다른 카르벤 리간드에서는 라디칼 Y<sup>4</sup> 상에 존재할 수 있다.

본 발명의 전이 금속 착물은 하기식 a, b, c 및 d로 구성된 군에서 독립적으로 선택되는 적어도 2개의 카르벤 리간드를 지닌 것이 바람직하다.



상기 식에서, 기호들은 하기의 의미를 지닌다:

Z, Z'는 서로 동일하거나 서로 다른 것으로서 각각 CH 또는 N이며;

R<sup>12</sup> 및 R<sup>12'</sup>는 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서 각각은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 알킬, 또는 아릴 라디칼이거나, 또는 2개의 라디칼 R<sup>12</sup> 또는 R<sup>12'</sup>는 함께 융합된 고리를 형성하며, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수도 있으며, 바람직하게는 2 개의 라디칼 R<sup>12</sup> 또는 R<sup>12'</sup>는 함께 융합된 방향족 C<sub>6</sub> 고리를 형성하여, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 실시 가능한 융합 방식에 의해 융합할 수 있으며, 그리고 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수 있고; 또는 R<sup>12</sup> 또는 R<sup>12'</sup>는 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 Br 또는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>, CN, 아릴옥시기, 티오 기 및 SCN로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이며;

t와 t'는 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서, 바람직하게는 동일하며, 이것은 각기 0 내지 3이며, t 또는 t' > 1인 경우, 라디칼 R<sup>12</sup> 또는 R<sup>12'</sup>는 서로 동일하거나 또는 서로 다르며; t 또는 t'가 바람직하게는 0 또는 1이고, t 또는 t'가 1일 때, 라디칼 R<sup>12</sup> 또는 R<sup>12'</sup>는 카르벤 탄소 원자에 인접한 질소 원자에 대한 결합 지점에 대해 오르토, 메타 또는 파라 위치로 존재하며; R<sup>12</sup> 및 R<sup>12'</sup>를 함유할 수도 있는 아릴 라디칼은 존재하는 임의의 R<sup>12</sup> 및 R<sup>12'</sup>외에도 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기를 지닐 수 있으며;

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 및 R<sup>11</sup>은 각각 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 또는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 치환체(할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르

라디칼, 아민 라디칼, 아마이드 라디칼,  $\text{CH}_2\text{F}$  기,  $\text{CHF}_2$  기,  $\text{CF}_3$  기, CN 기, 티오 기 및 SCN 기로부터 선택됨)이며, 바람직하게는 수소, 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴이고; 화학식 a의 기에서 라디칼  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ , 또는  $\text{R}^7$  중 1개 또는 2 개, 화학식 b의 기에서 라디칼  $\text{R}^8$  또는  $\text{R}^9$  중 1개 또는 2개, 화학식 d의 기에서 라디칼  $\text{R}^{11}$ 은 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환될 수 있거나 또는 화학식 a 및 b의 기들의 경우에는 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2 개의 기들에 의해 치환될 수 있으며; 바람직하게는 화학식 b의 기에서 라디칼  $\text{R}^8$  또는  $\text{R}^9$  중 1개 또는 2개 및 화학식 d의  $\text{R}^{11}$ 라디칼은 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환될 수 있거나 또는 화학식 b의 기 경우에는 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기에 의해 치환될 수 있으며;

$\text{R}^{10}$ 은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐이며, 바람직하게는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴이며, 또는 2개의 라디칼  $\text{R}^{10}$ 은 함께 융합된 고리를 형성하는데, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있으며, 바람직하게는 2 개의 라디칼  $\text{R}^{10}$ 이 함께 융합된 방향족  $\text{C}_6$  고리를 형성하는 것으로서, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리. 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 실시가능한 융합 방식에 의해 융합될 수 있으며, 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수 있고; 또는  $\text{R}^{10}$ 은 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{CF}_3$ , CN, 티오 기 및 SCN으로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이고;

$v$ 는 0 내지 4이며, 바람직하게는 0, 1, 또는 2이며, 특히 더욱 바람직하게는 0이며, 여기서  $v$ 가 0인 경우,  $\text{R}^{10}$ 에 의해 치환될 수 있는 화학식 c에서 아릴 라디칼의 4개의 탄소 원자는 수소 원자를 지닐 수 있으며 화학식 c의 아릴 라디칼은, 존재하는 임의의 라디칼  $\text{R}^{10}$ 외에도, 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기를 지닐 수 있다.

화학식 IB의 전이 금속 착물은 Rh(III), Ir(III), Ru(III), Ru(IV), 및 Pt(II)으로 구성된 군, 바람직하게는 Pt(II) 또는 Ir(III)에서 선택된  $\text{M}^1$  금속 원자를 지닌다. 특히 바람직하게는 금속 원자  $\text{M}^1$ 으로 Ir, 바람직하게는 Ir(III)인 것이다.

특히 바람직한 구체예에 있어서, 화학식 IB의 전이 금속 착물에서의  $\text{M}^1$ 은 Ir(III)이고,  $n$ 은 3이며,  $m$ 과  $o$ 는 각각 0이다.

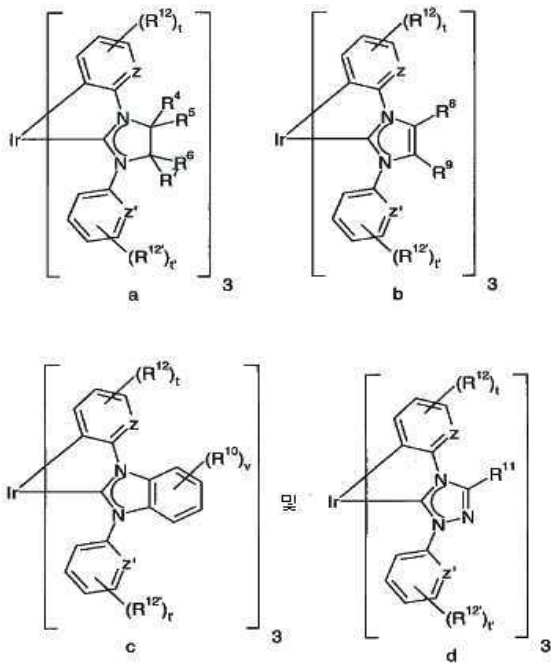
화학식 IB의 전이 금속 착물은 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 공지된 방법과 유사한 방식으로 제조될 수 있다. 적합한 제조 방법은, 예를 들면, 리뷰 문헌들, 즉 문헌[Advances in Organometallic Chemistry, Vol., 48, pp. 1-69(W.A. Hermann et al.), 문헌[Angew. Chem. 1997, 109, pp. 2256-2282(W.A. Hermann et al.)], 문헌[Chem. Rev. 2000, 100, pp. 39-91(G. Bertrand et al.)] 및 여기에 인용된 참고 문헌에 기술되어 있다.

한 구체예에 있어서, 화학식 III의 작용화된 전이 금속 착물은 각기 카르벤 리간드에 해당하는 리간드 전구체의 탈 양성자화 반응 및 소정의 금속을 포함하는 적당한 금속 착물에 의한 후속 반응에 의해서 제조된다. 또한, 전이 금속 착물은 완즈릭(Wanzlic) 올레핀을 직접 사용함으로써 제조될 수 있다.

적합한 리간드 전구체는 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 알려져 있다. 이 리간드 전구체로서 바람직한 것은 양이온 전구체들이다.

화학식 IV의 전이 금속 착물을 제조하는 적합한 공정은 PCT 출원의 발명의 명칭 "Übergangsmetallkomplexe mit Carbenliganden als Emitter für organische Licht-emittierende Dioden(OLED)"으로 출원 번호 "... "으로 개시된 전이 금속 착물을 제조하는 공정과 유사한 공정으로 수행되며, 이 출원은 본 특허 출원과 동시에 출원된 것이므로 선원 공개 문헌이 아니다. 이 제조방법에 있어서, 리간드 K, L 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤은 라디칼 Q 또는 S를 지니는 것이 보장되어야 한다.

특히 바람직한 것은 다음의 a, b, c, 및 d로 구성된 군에서 선택된 화학식 IBa 내지 화학식 IBd의 전이 금속 착물이다:



상기 식에서, 기호들은 다음의 의미를 지닌다:

Z, Z'는 서로 동일하거나 서로 다른 것으로서 각각 CH 또는 N이며;

$R^{12}$ 와  $R^{12'}$ 는 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서 각각은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 알킬 또는 아릴 라디칼이거나, 또는 2개의 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 함께 융합된 고리를 형성하며, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수도 있으며, 바람직하게는 2 개의 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 함께 융합된 방향족  $C_6$  고리를 형성하여, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 실시가능한 융합 방식에 의해 융합할 수 있으며, 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수 있고; 또는  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 Br 또는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 아릴옥시기, 티오 기 및 SCN로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이며;

t와 t'는 서로 동일하거나 또는 서로 다른 것으로서, 바람직하게는 서로 동일하며, 이것은 각각 0 내지 3이며, t 또는 t' > 1 인 경우, 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 서로 동일하거나 또는 서로 다르며; t 또는 t'가 바람직하게는 0 또는 1인 경우 및 t 또는 t'가 1인 경우, 라디칼  $R^{12}$  또는  $R^{12'}$ 는 카르벤 탄소 원자에 인접한 질소 원자에 대한 결합 지점에 대해서 오르토, 메타 또는 파라 위치로 존재하며;  $R^{12}$  및  $R^{12'}$ 를 함유할 수도 있는 아릴 라디칼은 존재하는 임의의  $R^{12}$  및  $R^{12'}$ 외에도 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기를 지닐 수 있으며;

$R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  및  $R^{11}$ 은 각각 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 알케닐 또는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 치환체(할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 라디칼, 에스테르 라디칼, 아민 라디칼, 아마이드 라디칼,  $CH_2F$  기,  $CHF_2$  기,  $CF_3$  기, CN 기, 티오 기 및 SCN 기로부터 선택됨)이며, 바람직하게는 수소, 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴이고; 화학식 a의 기에서 라디칼  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , 또는  $R^7$  중 1개 또는 2 개, 화학식 b의 기에서 라디칼  $R^8$  또는  $R^9$  중 1개 또는 2개, 및 화학식 d의 기에서 라디칼  $R^{11}$ 은 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환될 수 있거나 또는 화학식 a 및 b의 기들의 경우에는 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2 개의 기들에 의해 치환될 수 있으며; 바람직하게는 화학식 b의 기에서 라디칼  $R^8$  또는  $R^9$  중 1개 또는 2개 및 화학식 d의  $R^{11}$ 라디칼은 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개의 기에 의해 치환될 수 있거나, 또는 화학식 b의 기 경우에는 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기에 의해 치환될 수 있으며;



R<sup>10</sup>은 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐이며, 바람직하게는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴이며, 또는 2개의 라디칼 R<sup>10</sup>은 함께 융합된 고리를 형성하는데, 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수 있으며, 바람직하게는 2 개의 라디칼 R<sup>10</sup>은 함께 융합된 방향족 C<sub>6</sub> 고리를 형성하며, 여기서 이 고리에는 하나 이상의 추가의 방향족 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리가 임의의 사용가능한 융합 방식에 의해 융합될 수 있으며, 융합된 라디칼은 차례로 치환될 수 있고; 또는 R<sup>10</sup>은 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F; 알콕시 기, 아릴옥시 기, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>, CN, 티오 기 및 SCN으로 구성된 군에서 바람직하게 선택되는 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 라디칼이고;

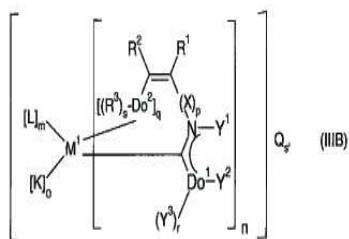
v는 0 내지 4이며, 바람직하게는 0, 1, 또는 2이며, 특히 더욱 바람직하게는 0이며, 여기서 v가 0인 경우, R<sup>10</sup>에 의해 치환될 수 있는 화학식 c에서 아릴 라디칼의 4개의 탄소 원자는 수소 원자를 지닐 수 있으며 화학식 c의 아릴 라디칼은, 존재하는 임의의 라디칼 R<sup>10</sup>외에도, 중합체에 공유 결합할 수 있는 1개 또는 2개의 기를 지닐 수 있다.

적어도 하나의 중합체와 적어도 하나의 화학식 IB의 전이 금속 착물로 구성된 혼합물의 형태인 본 발명의 중합체는 화학식 IB의 전이 금속 착물 또는 착물들을 적어도 하나의 중합체와 혼합함으로써 제조한다. 그러므로, 본 발명은 화학식 IB의 전이 금속 착물 또는 착물들을 적어도 하나의 중합체와 혼합함으로써 화학식 IB의 전이 금속 적어도 하나와 적어도 하나의 중합체로 이루어진 본 발명의 혼합물의 형태로 본 발명의 중합체를 제조하는 방법을 제공한다. 화학식 IB의 전이 금속 착물 적어도 하나와 적어도 하나의 중합체로 이루어진 혼합물을 제조하는 데 사용되는 성분들의 비율과 공정 조건들은 본 발명에 따라 사용된 중합체의 제조의 관점에서 기술한 바 있다.

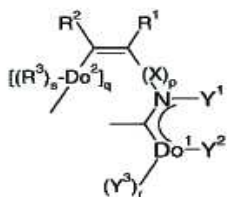
중합체가 전이 금속에 공유 결합하고 있는 중합체를 제조하는 데 사용되는 성분들의 비율과 바람직한 성분들 및 공정 조건들은 본 발명에 따라 사용된 중합체의 제조 관점에서 기술되었다.

본 발명은 적어도 하나의 작용기가 있는 중합체, "중합체"-(T)<sub>p</sub>를, 하나 이상의 Q 기의 작용화된 하기 화학식 IIIB의 적어도 하나의 전이 금속 착물과 반응시킴으로서 중합체가 전이 금속에 공유 결합하고 있는 본 발명의 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

화학식 IIIB



여기서 Q 라디칼은 하기 화학식 II의 리간드 K, 리간드 L 또는 카르벤 리간드 중 적어도 하나의 리간드에 공유 결합하며, 바람직하게 카르벤 리간드에 공유 결합한다.



상기 식에서, 기호들은 하기의 의미를 지닌다:

$M^1$ 은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이며, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있으며;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드이고;

n은 카르벤 리간드의 수이고, 적어도 2이며, 화학식 IIIB의 착물에서 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

o는 리간드 K의 수이고, o는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

여기서  $n + m + o$ 의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수, 각각의 리간드 카르벤, L 및 K에 의해 채워진 배위 자리의 수, 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단 n은 적어도 1이고; 그리고

$Do^1$ 은 C, P, O, N 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며, 바람직하게는 P, N, O 및 S이고, 특히 바람직하게는 N이고;

$Do^2$ 은 C, N, O, P 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며;

r은  $Do^1$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^1$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^1$ 가 O 또는 S인 경우 0이고;

s는  $Do^2$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^2$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^2$ 가 O 또는 S인 경우 0이며;

X는 실릴렌, 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 알케닐렌으로 구성된 군에서 선택되는 스페이서이며, 바람직하게는 알킬렌 또는 아릴렌이며, 특히 바람직하게는 X는  $C_1-C_3$  알킬렌 또는  $C_6-1,4$ -아릴렌(여기서, 여기서 추가의 4개의 탄소 원자 중 적어도 하나는 메틸, 에틸, n-프로필 또는 i-프로필 기에 의해 치환될 수 있거나, 또는 할로겐 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아미드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오 기 및 SCN으로 구성된 군에서 선택된 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 기에 의해 치환될 수 있음), 매우 특히 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌 또는 1,4-페닐렌이고;

p는 0 또는 1, 바람직하게는 0이며;

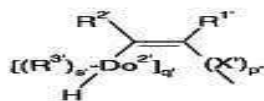
q는 0 또는 1, 바람직하게는 0이고;

$Y^1$ 과  $Y^2$ 는 함께 도너 원자  $Do^1$ 와 질소 원자 N 사이에 브릿지를 형성하되, 이 브릿지는 적어도 2개의 원자, 바람직하게는 2개 또는 3개의 원자, 특히 바람직하게는 2개의 원자로 이루어지며, 이들 중 적어도 하나는 탄소 원자이고 적어도 하나의 추가 원자는 바람직하게는 질소 원자로 이루어지고, 상기 브릿지는 포화될 수 있거나 또는 불포화될 수 있으며, 바람직하게는 불포화될 수 있고, 브릿지에서 적어도 2개의 탄소 원자 중 하나는 비치환될 수 있거나 또는 치환될 수 있으며, 브릿지가 2개의 탄소 원자를 지니고 포화된 경우, 2개의 탄소 원자 중 적어도 하나는 비치환되며;  $Y^1$ 과  $Y^2$ 기상의 치환체들은 함께 전체적으로 3개 내지 5개, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 형성하며, 이들 원자 중 하나 또는 2개의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N이며, 나머지 원자들은 탄소 원자가 되어,  $Y^1$ 과  $Y^2$ 는 이 브릿지와 함께 5 내지 7원, 바람직하게는 6원으로 이루어진 고리를 형성할 수 있으며, 이 고리는 2개의 이중 결합을 가질 수도 있으며, 또는 6원 또는 7원으로 이루어진 고리인 경우에는 3개의 이중 결합을 가질 수 있으며 이 고리는 알킬 또는 아릴기에 의해 치환될 수 있고 또한 이중

원자, 바람직하게는 N을 함유하며, 더욱 바람직한 고리는 6원의 방향족 고리로서 비치환된 것이거나 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환된 것이며 또는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수도 있는 추가의 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리와 융합할 수 있으며;

$Y^3$ 은 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐 라디칼이며; 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이거나,

또는

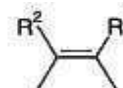


이고,

상기 식에서  $Do^{2'}$ ,  $q'$ ,  $s'$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X'$  및  $p'$ 는 독립적으로  $Do^2$ ,  $q$ ,  $s$ ,  $R^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X$  및  $p$ 에서 정의한 것과 동일한 의미를 지니고;

$R^1$ 와  $R^2$ 는 각각, 서로 독립적으로, 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬 라디칼, 헤테로아릴 라디칼 또는 아릴 라디칼이거나; 또는

$R^1$ 와  $R^2$ 는 전체적으로 3개 내지 5개의 원자, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 함께 형성하며, 이 원자들 중 1개



또는 2개의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N이며, 나머지 다른 원자들은 탄소 원자가 되어,  $q$ 는 5원 내지 7원, 바람직하게는 6원의 고리를 형성하며, 이 고리는 이미 존재하는 이중 결합과는 별도로 1개의 이중 결합을 지닐 수 있거나 또는 6원 또는 7원의 고리는 2개의 추가의 이중 결합을 지닐 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있으며 이중 원자, 바람직하게는 N을 포함할 수 있으며, 바람직한 고리는 비치환되거나 또는 알킬 또는 아릴기에 의해 치환된 6원 방향족 고리이거나 또는 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유하는 추가의 고리(바람직하게는 6원 방향족 고리)와 융합된 6원 방향족 고리이며;

$R^3$ 은 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이며;

$Q$ 와  $T$ 는 공유 결합을 형성하도록 서로 연결될 수 있는 라디칼이며, 여기서 라디칼  $Q$ 는 리간드  $L$ , 리간드  $K$  또는 리간드 카르벤 중 하나에 결합하며, 바람직하게는 카르벤에 공유 결합하고, 라디칼  $T$ 는 중합체의 말단기 또는 중심 단위에 공유 결합되어 있으며,

$s'$ 는 1 내지 3의 정수이며,  $s' > 1$ 의 경우에,  $Q$  기는 동일한 리간드 또는 다른 리간드  $K$ , 리간드  $L$  또는 리간드 카르벤, 바람직하게는 카르벤에 결합하고;

$p'$ 는 중합체 중의 라디칼  $T$ 의 수이고,  $p'$ 는 중합체의 분자량에 의존하며,  $p'$ 는, 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내는 경우, 사용된 전이 금속 착물의 양이 중합체 및 전이 금속 착물의 전체량을 기준으로 일반적으로 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 20 중량%이며, 중합체 그 자체가 전기 발광을 나타내지 않는 경우, 전이 금속 착물의 양이 중합체 및 전이 금속 착물의 전체량을 기준으로 일반적으로 5 내지 50 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 35 중량%인 양이 되도록 선택된다.

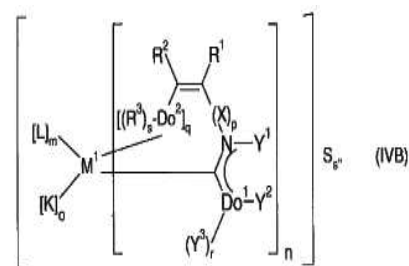
$Q$  및  $T$ 는 할로젠, 예를 들면  $Br$ ,  $I$  또는  $Cl$ , 알킬설포닐옥시, 예를 들면 트리플루오로메탄설포닐옥시, 아릴설포닐옥시, 예를 들면 톨루엔설포닐옥시, 붕소-함유 라디칼,  $OH$ ,  $COOH$ , 활성화된 카르복실 라디칼, 예를 들면 산 할라이드, 산 무수물 또는 에스테르,  $-N \equiv N^+ X^-$ (여기서,  $X^-$ 는 할라이드, 예를 들면  $Cl^-$  또는  $Br^-$ 임),  $SH$ ,  $SiR_2^+ X^-$  및  $NHR$ (여기서,  $R$  및  $R'$ 는 각각 수소, 아릴 또는 알킬임)으로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하며, 그리고 전술한 라디칼들은 단일 결합을 통하여 리간드  $L$ ,  $K$  또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 직접 결합할 수 있으며, 또는 링커  $-(CR'_2)_q-$ (여

기서, R'는 각각, 서로 독립적으로 수소, 알킬, 또는 아릴이며, q는 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 11, 및 링커  $-(CR'_2)_q-$ 의 하나 이상의 메틸렌기는  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R)-$ ,  $-CON(R)-$ ,  $-CO-$ ,  $-C(O)-O-$ ,  $-O-C(O)-$ ,  $-CH=CH-$  또는  $-C\equiv C-$ 으로 치환될 수 있으며, 여기서 R은 수소, 알킬, 또는 알킬임을 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 결합할 수 있거나, 또는 알킬 라디칼, 아릴 라디칼, 할로젠, CN 또는  $NO_2$ 와 같은 치환체에 의해 치환될 수 있는 링커로서  $C_6-C_{18}$  아릴렌기를 통하여 리간드 L, K 또는 카르벤 중 하나, 바람직하게는 카르벤에 또는 중합체에 결합할 수 있다.

중합체가 전이 금속에 공유 결합하고 있는 중합체를 제조하는 데 사용되는 성분들의 비와 바람직한 성분 및 공정 조건들은 본 발명에 따라 사용된 중합체의 제조 관점에서 기술되었다.

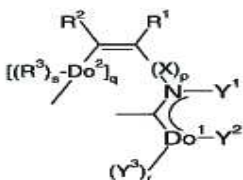
본 발명은 하기 화학식 IVB의 공단량체를 사용하여 중합-활성 기들을 지닌 단량체들을 공중합함으로써 중합체에 공유 결합한 화학식 IIB의 적어도 하나의 전이 금속 착물을 포함하는 중합체를 제조하는 방법을 추가로 제공한다.

#### 화학식 IVB



상기 식에서 S는 하기 화학식 II의 리간드 K, L, 또는 카르벤 중 하나 이상의 리간드에 결합하며,

#### 화학식 II



상기 식에서, 기호들은 하기의 의미를 지닌다:

$M^1$ 은 각 금속 원자에 대해서 가능한 임의의 산화 상태로 존재하는 Co, Rh, Ir, Nb, Pd, Pt, Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Cu, Ag 및 Au로 구성된 군에서 선택된 금속 원자이며;

L은 1가 음이온성 리간드 또는 2가 음이온성 리간드, 바람직하게는 1가 음이온성 리간드이며, 1 자리 리간드 또는 2 자리 리간드일 수 있으며;

K는 무전하성 1 자리 리간드 또는 무전하성 2 자리 리간드이고;

n은 카르벤 리간드의 수이고, 적어도 2이며, 화학식 I의 착물에서 카르벤 리간드는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

m은 리간드 L의 수이고, m은 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $m > 1$ 인 경우에 리간드 L은 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있고;

o는 리간드 K의 수이고, o는 0 또는  $\geq 1$ 일 수 있으며,  $o > 1$ 인 경우에 리간드 K는 서로 동일하거나 또는 서로 다를 수 있으며;

여기서  $n + m + o$ 의 총합은 사용된 금속 원자의 산화 상태 및 배위의 수, 각각의 리간드 카르벤, L 및 K에 의해 채워진 배위 자리의 수, 그리고 리간드 카르벤 및 L 상에 존재하는 전하에 따라 달라지되, 단  $n$ 은 적어도 1이고;

그리고

$Do^1$ 는 C, P, N, O 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며, 바람직하게는 P, N, O 및 S이고, 특히 바람직하게는 N이고;

$Do^2$ 는 C, N, P, O, 및 S로 구성된 군에서 선택된 도너 원자이며;

$r$ 은  $Do^1$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^1$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^1$ 가 O 또는 S인 경우 0이고;

$s$ 는  $Do^2$ 가 C인 경우 2이고,  $Do^2$ 가 N 또는 P인 경우 1이고,  $Do^2$ 가 O 또는 S인 경우 0이며;

X는 실릴렌, 알킬렌, 아릴렌, 헤테로아릴렌 또는 알케닐렌으로 구성된 군에서 선택되는 스페이서며, 바람직하게는 알킬렌 또는 아릴렌이며, 특히 바람직하게는 X는  $C_1-C_3$  알킬렌 또는  $C_6-1,4$ -아릴렌(여기서, 추가의 4개의 탄소 원자 중 적어도 하나는 메틸, 에틸,  $n$ -프로필 또는  $i$ -프로필 기에 의해 치환될 수 있거나, 또는 할로젠 라디칼, 바람직하게는 F, Cl, Br, 특히 바람직하게는 F, 알콕시 라디칼, 아릴옥시 라디칼, 카르보닐 기, 에스테르 기, 아미노 기, 아마이드 라디칼,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CF_3$ , CN, 티오 기 및 SCN으로 구성된 군에서 선택된 도너 또는 억셉터 작용을 지닌 기에 의해 치환될 수 있음), 매우 특히 바람직하게는 메틸렌, 에틸렌 또는 1,4-페닐렌이고;

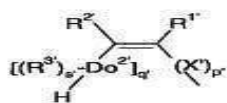
$p$ 는 0 또는 1, 바람직하게는 0이며;

$q$ 는 0 또는 1, 바람직하게는 0이고;

$Y^1$ 과  $Y^2$ 는 함께 도너 원자  $Do^1$ 와 질소 원자 N 사이에 브릿지를 형성하되, 이 브릿지는 적어도 2개의 원자, 바람직하게는 2개 또는 3개의 원자, 특히 바람직하게는 2개의 원자로 이루어고, 이들 중 적어도 하나는 탄소 원자이고 적어도 하나의 추가 원자는 바람직하게는 질소 원자로 이루어지며, 상기 브릿지는 포화될 수 있거나 또는 불포화될 수 있으며, 바람직하게는 불포화될 수 있고, 브릿지에서 적어도 2개의 원자는 치환될 수 있거나 또는 비치환될 수 있으며, 브릿지가 2개의 탄소 원자를 지니고 포화된 경우, 2개의 탄소 원자 중 적어도 하나가 치환되며;  $Y^1$ 과  $Y^2$ 기상의 치환체들은 함께 전체적으로 3개 내지 5개, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 형성하며, 이들 원자 중 1개 또는 2개의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N이며, 나머지 원자들은 탄소 원자가 되어,  $Y^1$ 과  $Y^2$ 는 이 브릿지와 함께 5 내지 7원, 바람직하게는 6원으로 이루어진 고리를 형성할 수 있으며, 이 고리는 2개의 이중 결합을 가질 수도 있으며, 또는 6원 또는 7원으로 이루어진 고리인 경우에는 3개의 이중 결합을 가질 수 있으며 이 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있고 또한 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유하며, 더욱 바람직한 고리는 6원의 방향족 고리로서 비치환된 것이거나 또는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환된 것이거나 또는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유할 수도 있는 추가의 고리, 바람직하게는 6원의 방향족 고리와 융합될 수 있으며;

$Y^3$ 은 수소 원자 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 또는 알케닐 라디칼이며; 바람직하게는 수소 원자 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이거나,

또는

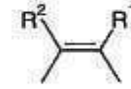


이고,

상기 식에서  $Do^{2'}$ ,  $q'$ ,  $s'$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ ,  $X'$  및  $p'$ 는 독립적으로  $Do^2$ ,  $q$ ,  $s$ ,  $R^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $X$  및  $p$ 에서 정의한 것과 동일한 의미를 지니고;

$R^1$ 와  $R^2$ 는 각각, 서로 독립적으로, 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬 라디칼, 헤테로아릴 라디칼 또는 아릴 라디칼이거나; 또는

$R^1$ 와  $R^2$ 는 함께 전체적으로 3개 내지 5개의 원자, 바람직하게는 4개의 원자를 지닌 브릿지를 형성하며, 이 원자들 중 1개



또는 2개의 원자는 이중 원자, 바람직하게는 N이며, 나머지 원자들은 탄소 원자가 되어,  $S$  기는 5원 내지 7원, 바람직하게는 6원의 고리를 형성하며, 이 고리는 이미 존재하는 이중 결합과는 별도로 1개의 이중 결합을 지니거나 또는 6원 또는 7원의 고리 경우 2개의 추가 이중 결합을 지닐 수 있으며, 이 고리는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환될 수 있으며 이중 원자, 바람직하게는 N을 포함할 수 있으며, 바람직한 고리는 비치환된 방향족 고리이거나 또는 알킬 또는 아릴 기에 의해 치환된 6원 방향족 고리이거나 또는 이 고리는 적어도 하나의 이중 원자, 바람직하게는 N을 함유하는 추가의 고리(바람직하게는 6원 방향족 고리)와 융합된 6원 방향족 고리이며;

$R^3$ 은 수소 또는 알킬, 아릴, 헤테로아릴 또는 알케닐 라디칼이며, 바람직하게는 수소 또는 알킬, 헤테로아릴 또는 아릴 라디칼이고;

$S$ 는 단량체의 중합-활성 기에 의해 중합될 수 있는 기로서 리간드  $L$ ,  $K$  또는 카르벤중 하나, 바람직하게는 카르벤에 결합하며;

$s$ 는 1 내지 3의 정수이며,  $s > 1$ 의 경우에,  $S$  기는 동일한 리간드 또는 다른 리간드  $K$ ,  $L$  또는 카르벤에 결합한다.

화학식 IVb의 공단량체를 사용하여 중합-활성 기를 지닌 단량체들을 공중합함으로써 중합체에 공유 결합한 화학식 IIB의 적어도 하나의 전이 금속 착물을 포함하는 중합체를 제조하는 데 사용되는 성분들의 비, 바람직한 성분들 및 공정 조건들은 본 발명에 따라 사용된 중합체의 제조의 관점에서 전술되었거나, 또는 화학식 IV의 공단량체를 사용하여 중합-활성 기들을 가진 단량체들을 공중합함으로써 중합체에 공유 결합한 화학식 II의 전이 금속 착물을 함유하는 중합체의 제조 관점에서 전술한 것과 동일하다.

본 발명에 따른 중합체는 유기 발광 다이오드에서 사용되기에 특히 적합하다. 이들 유기재는 고 에너지 효율 및 전력 효율이 높은 트리플렛 이미터이다. 트리플렛 이미터를 중합체 내로 혼입하면 용액으로부터 필름의 형태로, 예를 들면 스핀 코팅, 잉크젯 코팅, 또는 딥핑 공정에 의해 본 발명에 따라 사용된 중합체를 적용하는 것이 가능하다. 그러므로 본 발명에 따라 사용되는 중합체는 대면적의 디스플레이를 간단하면서 저렴하게 생성하는 것을 가능하게 한다.

그러므로, 본 발명은 본 발명의 중합체 또는 본 발명에 따라 사용된 중합체를 유기 발광 다이오드(OLED)에서 사용하기 위한 이 중합체의 용도를 제공한다. 본 발명의 중합체 또는 본 발명에 따라 사용된 중합체는 OLED에서 이미터 성분으로서 사용되기에 바람직한데, 그 이유는 이들이 전자기 스펙트럼에서 가시 영역에서 방출(전기 발광)을 나타내기 때문이다. 이미터 성분으로서 본 발명의 중합체 또는 본 발명에 따라 사용된 중합체를 사용하면 전자기 스펙트럼의 레드, 그린 및 블루 영역에서 전기 발광을 나타내는 재료가 제공 가능하다. 이미터 성분으로서 본 발명의 중합체 또는 본 발명에 따라 사용된 중합체를 이용하면 산업적으로 유용한 완전-컬러의 디스플레이가 제공된다.

유기 발광 다이오드는 기본적으로 다수의 층들로 채워진다. 이것의 예는 도 1에 도시되어 있는데, 본 도면에서는 다음의 1-5 요소로 이루어진 다이오드가 제시되어 있다:

1. 애노드
2. 홀 운반층
3. 발광 층

## 4. 전자 운반 층

## 5. 캐소드

하지만, 상술한 층들이 OLED에 모두 존재해야 하는 것은 아니다; 예를 들면 층(1)(애노드), (3)(발광 층) 및 (5)(캐소드)를 구비한 OLED이 적절하며, 층(2)(홀 운반 층) 및 (4)(전자 운반층)의 기능은 인접층들이 대신 할 수 있다. 층 (1), (2), (3) 및 (5)를 구비한 OLED 또는 층 (1), (3), (4) 및 (5)를 구비한 OLED가 적합하다.

중합재는 발광 층에서 이미터 성분으로서 사용되는 것이 바람직하다. 그러므로, 본 발명은 이미터 성분으로서 적어도 하나의 중합재를 포함하는 발광 층을 추가로 제공한다. 바람직한 중합재에 대해서는 전술한 바 있다.

전술한 OLED의 개별적 층들은 2개 또는 그 이상의 층들로 차례로 이루어진다. 예를 들면, 홀 운반 층은 홀들이 전극으로부터 주입되는 층과 홀들을 홀 주입 층으로부터 이동하여 발광 층으로 운반하는 층으로 구성될 수 있다. 전자 운반 층은 다수의 층들로 구성되는데, 예를 들면 전극에 전자가 의해 주입되는 층 및 전자 주입 층으로부터 전자를 수용해서 발광 층에 전자들을 운반하는 층으로 구성된다. 이들 층들은 여러 요인들, 예를 들면 에너지 레벨, 열 저항성 및 전하 캐리어 이동성 및 전술한 층들과 유기 층들 또는 금속 전극들간의 에너지 차이 요인에 따라 각각 선택한다. 당 기술 분야에 숙련된 당업자는 이미터 성분으로서 본 발명에 따라 사용된 중합재에 최적으로 매치되는 방식으로 OLED의 구조를 선택할 수 있다.

특히 효율적인 OLED를 얻기 위해서는, 홀 운반 층의 HOMO(가장 높게 채워진 분자 오비탈)는 애노드의 일함수와 일치해야 하며, 전자 운반 층의 LUMO(가장 낮게 채워진 분자 오비탈)는 캐소드의 일함수와 일치해야 한다.

본 발명은 본 발명에 따른 발광 층을 함유하는 OLED를 추가로 제공한다. OLED에서의 추가 층은 임의의 재료, 즉 이러한 층에 통상적으로 사용되는 재료들로서 당 업자에게 공지되어 있다.

애노드(1)는 양성 전하 캐리어를 제공하는 전극이다. 예를 들면, 애노드는 금속, 다양한 금속의 혼합물, 금속 합금, 금속 산화물 또는 다양한 금속 산화물로 이루어진 혼합물을 포함하는 재료들로 구성될 수 있다. 대안으로서, 애노드는 전도성 중합체, 예를 들면, 폴리아닐린 또는 이의 유도체 또는 폴리티오펜 또는 이의 유도체일 수 있다. 적당한 재료는 주기율 표의 11족, 4족, 5족 및 6 족 금속 및 8족 내지 10족 전이 금속을 포함한다. 애노드가 광에 투명한 경우, 주기율 표 12족, 13족, 14 족의 혼합된 금속 산화물, 예를 들면, 인듐-주석 옥사이드(ITO)가 사용된다. 애노드(1)는, 예를 들면 유기 재료, 폴리아닐린을 포함하는 것이 가능하며, 이에 대해서는 문헌[Nature, Vol 357, pp. 477-479]에 기술되어 있다. 애노드 또는 캐소드 중 적어도 하나는 적어도 부분적으로 투명하게 되어 광이 생성/방출되게 한다.

본 발명의 OLED의 층(2)으로 적합한 홀 운반 재료는, 예를 들면, 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Vol. 18, pp. 837-860, 1996]에 개시되어 있다. 홀-운반 분자와 중합체 두 가지는 홀 운반재로서 사용될 수 있다. 통상적으로 사용된 홀-운반 분자는 4,4'-비스[N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]바이페닐( $\alpha$ -NPD), N,N'-디페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-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)바이페닐]-4,4'-디아민(ETPD), 테트라키스(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌디아민(PDA),  $\alpha$ -페닐-4-N,N-디페닐아미노스티렌(TPS), p-(디에틸아미노)벤즈알데하이드 디페닐히드라존(DEH), 트리페닐아민(TPA), 비스[4-(N,N-디에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸-페닐)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'-바이페닐)-4,4'-디아민(TTB) 및 포르피린 화합물 및 프탈로시아닌, 예를 들면 구리 프탈로시아닌을 포함한다. 통상적으로 사용되는 홀-운반 중합체는 폴리비닐카르바졸 및 이의 유도체, 폴리실란 및 이의 유도체, 예를 들면 (페닐메틸)폴리실란, 폴리아닐린 및 이의 유도체, 주쇄 또는 측쇄에 방향족 아민 기를 지니는 폴리실록산 및 이의 유도체, 폴리티오펜 및 이의 유도체, 바람직하게는 PEDOT(폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)), 특히 바람직하게는 PSS(폴리스티렌 설포네이트)로 도핑된 PEDOT, 폴리피롤 및 이의 유도체, 폴리(p-페닐렌-비닐렌) 및 이의 유도체로 구성된 군에서 선택된다. 적합한 홀 운반 재료의 예들은 예를 들면 JP-A 63070257, JP-A 63175860, JP-A 2,135,359, JP-A 2,135,361, JP-A 2,209,988, JP-A 3,037,992 및 JP-A 3,152,184 호에 개시되어 있다. 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리실록산 및 폴리카보네이트와 같은 중합체를 홀 운반 분자로 도핑함으로써 홀-운반 중합체를 얻는 것이 가능하다. 이러한 목적을 위해서, 홀-운반 분자를 언급한 중합체에 분산시키는데, 이는 중합체 바인더로서의 역할을 한다. 적합한 홀-운반 분자는 전술한 분자들이다. 바람직한 홀 운반 재료는 언급한 홀-운반 중합체이다. 특히 바람직

한 것은 폴리비닐카르바졸 및 이의 유도체, 폴리실란 및 이의 유도체, 주쇄 또는 측쇄에 아미노기를 가지는 폴리실록산 유도체, 폴리티오펜-함유 유도체, 특히 PEDOT-PSS이다. 홀 운반 재료로서 적합한 화합물의 제조는 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 공지되어 있다.

본 발명의 OLED의 층(4)으로서 적합한 전자 운반 층은 옥시노이드 화합물로 코팅된 금속, 예를 들면, 트리스(8-히드록시퀴놀리네이트)알루미늄( $\text{Alq}_3$ ), 페난트롤린계 화합물(예를 들면 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(DDPA = BCP) 또는 4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(DPA)), 및 아조 화합물(예를 들면, 2-(4-바이페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD) 및 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸(TAZ)), 안트라퀴논디메탄 및 이의 유도체, 벤조퀴논 및 이의 유도체, 나프토퀴논 및 이의 유도체, 플루오레논 유도체, 디페닐디시아노에틸렌 및 이의 유도체, 디페노퀴논 유도체, 폴리퀴놀린 및 이의 유도체, 플루오레논 및 이의 유도체, 디페닐디시아노에틸렌 및 이의 유도체, 디페노퀴논 유도체, 폴리퀴놀린 및 이의 유도체, 폴리퀴놀살린 및 이의 유도체, 및 폴리플루오렌 및 이의 유도체를 포함한다. 전자 운반 재료의 예들은 예를 들면 JP-A 63070257, JP-A 63 175860, JP-A 2,135,359, JP-A 2,135,361, JP-A 2,209,988, JP-A 3,037,992 및 JP-A 3,152,184에 개시되어 있다. 바람직한 전자-운반 재료는 아조 화합물, 벤조퀴논 및 이의 유도체, 안트라퀴논 및 이의 유도체, 폴리플루오렌 및 이의 유도체이다. 특히 바람직한 것은 2-(4-바이페닐)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸, 벤조퀴논, 안트라퀴논,  $\text{Alq}_3$ , BCP 및 폴리퀴놀린이다. 비중합체 전자-운반 재료는 중합 바인더로서 중합체와 혼합될 수 있다. 적합한 중합 바인더는 전자기 스펙트럼의 가시 영역에서 광을 강하게 흡수하는 것으로 나타나지 않는 중합체이다. 적합한 중합체는 홀 운반 재료의 관점에서 볼 때 중합 바인더로서 전술한 중합체이다. 층(4)은 OLED 층의 경계에서 여기자의 냉각을 회피하는 버퍼 층 또는 배리어 층으로서 전자를 운반하도록 돕는다. 이 층(4)은 전자의 이동성을 개선하고 여기자의 냉각을 감소한다.

홀 운반 재료 및 전자 운반 재료로서 전술한 재료 일부는 여러 가지 기능을 수행할 수 있다. 예를 들면, 전자-전도성 재료 일부가 낮은 HOMO를 갖는 경우 이는 동시에 홀 차단 재료이다.

전하 운반 층은 전자적으로 도핑 되어 사용된 재료의 운반 특성을 개선함으로써 처음에는 층의 두께를 좀 더 적합하도록 (편 홀 및/또는 쇼트 단락) 만들고 난 다음에는 장치의 작동 전압을 최소화시킨다. 예를 들면, 홀 운반 재료는 전자 수용체로 도핑 되어 있다: 프탈로시아닌 또는 아릴아민, 예를 들면 TPD 또는 TDTA는 예를 들면 테트라플루오로테트라시아노퀴노디메탄(F4-TCNQ)으로 도핑될 수 있다. 전자 운반 층은 알칼리 금속, 예를 들면 리튬을 기진  $\text{Alq}_3$  으로 도핑될 수 있다.

전자 도핑 공정은 당업자에게 알려져 있으며, 예를 들면 다음의 문헌들에 기술되어 있다. 문헌[(W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 1, 1 July 2003, p-doped organic Schichten], 문헌[A. G. Werner, F. Left, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, No. 25, 23 June 2003]; 및 문헌[Organic Electronics 2003(Pfeiffer et al.), 4, pp. 89-103].

캐소드(5)는 전자나 또는 음전하 캐리어를 유입하도록 돕는 전극이다. 이 캐소드는 애노드 보다 일함수가 낮은 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 캐소드의 적합한 재료로는 주기율 표 1족의 알칼리 금속, 예를 들면 Li, Cs, 주기율 표 2족의 알칼리토 금속, 주기율표 12족의 회토류 금속 및 란타네 계열 및 악티네 계열 금속으로 구성된 군에서 선택된다. 알루미늄, 인듐, 갈륨, 바륨, 사마륨 및 마그네슘 및 이의 조합물(합금)과 같은 금속이 또한 사용될 수 있다.

또한, 리튬-함유 유기 금속 화합물 또는 LiF는 유기 층과 캐소드 사이에 사용되어 작동 전압을 감소시킬 수 있다.

본 발명의 OLED는 당 기술 분야에 숙련된 자에게 알려져 있는 부가의 층들을 포함한다. 예를 들면, 이 층은 층(2)와 발광 층(3) 사이에 놓여져 양전하의 운반을 돕고 및/또는 층들 간의 밴드 갭이 서로 일치되도록 한다. 다른 방법으로서, 이 추가의 층은 보호층으로서 작용할 수 있다. 유사한 방식으로, 추가의 층들이 발광 층(3)과 층(4) 사이에 존재하여 네가티브 전하의 운반을 돕고 및/또는 층들간의 밴드 갭이 서로 일치하도록 돕는다. 대안으로서, 이 층은 보호층으로서 작용할 수 있다.

바람직한 구체예에 있어서, 본 발명의 OLED는, 층(1) 내지 층(5) 외에도, 하기의 추가적인 층들 중 적어도 하나를 포함한다.

- 애노드(1)와 홀 운반 층(2) 사이에 존재하는 홀 주입 층;
- 홀 운반 층(2)과 발광 층(3) 사이의 전자 및/또는 여기자를 차단하는 층;
- 발광 층(3)과 전자 운반 층(4) 사이의 홀 및/또는 여기자를 차단하는 층;



- 전자 운반 층(4)과 캐소드(5) 사이의 전자 주입 층.

그러나, OLED 내에 상기 언급한 모든 층이 존재할 필요는 없다; 예를 들면, 층(1)(애노드), (3)(발광 층) 및 (5)(캐소드)를 구비한 OLED가 적합하며, 층(2)(홀 운반 층) 및 (4)(전자 운반 층)의 기능은 인접 층들이 대신한다. 층 (1), (2), (3), 및 (5)로 이루어진 OLED 또는 층 (1), (3), (4) 및 (5)를 지닌 OLED가 적합하다.

당 기술 분야에 숙련된 사람은 적합한 재료를 어떻게 선택하는지를 알 수 있을 것이다(예를 들면 전자화학 연구를 기초로 하여). 개개의 층들로 적합한 재료로는 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 알려져 있으며, 예를 들면 EP-A 1 245 659에 개시되어 있다.

또한, 본 발명의 OLDE의 전술한 각각의 층은 2 개 또는 그 이상의 층들로 이루어질 수 있다. 모든 층 (1), (2), (3), (4) 및 (5) 또는 이의 일부를 표면 처리하여 전하 캐리어 운반의 효율을 증가시킬 수 있다. 언급된 층들 각각에 대한 재료로는 고 효율을 지닌 OLED를 제조할 수 있는 것을 선택하는 것이 바람직하다.

본 발명의 OLED는 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다. 일반적으로, OLED는 적당한 기관상에서 개별적 층들을 연속적으로 증착함으로써 제조된다. 적합한 기관은, 예를 들면, 유리 또는 중합체 필름이다. 증착은 통상의 기술, 예를 들면 열 증발 공정, 화학 증착 공정 및 기타 공정을 사용하여 수행될 수 있다. 대안적 공정에 있어서는, 특히 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 공지된 코팅 기술을 사용하는 중합체를 적용하는 경우에 유기 층들은 적당한 용매 중에서 용액 또는 분산액으로부터 적용된다. 또한, 인쇄 방법은 또한 층들을 적용하는 데도 적합한 방법이며, 적합한 인쇄 기술은 당 기술 분야에 숙련된 당업자에게 알려져 있다.

본 발명의 중합체 또는 본 발명에 따라 사용되는 중합체들을 적용하기 위해서 증착 공정을 사용할 필요는 없다. 본 발명에 따른 중합체는, 개질된 것으로서 일반적으로는 이전의 층상에 직접 중합화하여 본 발명에 따른 적어도 하나의 중합체 또는 본 발명의 중합체들을 포함하거나 이들로 구성된 소정의 필름(소정의 층)을 형성한다. 추가의 구체예에 있어서, 본 발명의 중합체, 또는 본 발명에 따라 사용된 중합체들은 용액으로부터 적용되며, 적합한 유기 용매는 에테르, 염소화된 탄화수소, 예를 들면 메틸렌 클로라이드, 및 방향족 탄화수소, 예를 들면 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠이다. 적용 그 자체는 통상의 기술, 예를 들면 스핀 코팅, 딥핑, 필름 형성 코팅(스크린 인쇄 기법), 잉크젯 프린터를 사용한 적용 또는 스탬프 프린팅 적용, 예를 들면 PDMS, 즉 광화학적으로 구조화된 실리콘 고무 스탬프를 사용한 스탬프 인쇄에 의해 수행될 수 있다.

일반적으로, 다양한 층들은 하기의 두께를 지닌다: 애노드(1)의 경우 500 내지 5000 Å, 바람직하게는 1000 내지 2000 Å; 홀 운반 층(2)의 경우 50 내지 1000 Å, 바람직하게는 200 내지 800 Å, 발광 층(3)은 10 내지 1000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å, 전자 운반 층(4)은 10 내지 1000 Å, 바람직하게는 100 내지 800 Å, 캐소드(6)은 200 내지 10,000 Å, 바람직하게는 300 내지 5000 Å이다. 본 발명의 OLED에서 전자 및 홀의 재조합 영역의 위치 및 OLED의 방출 스펙트럼은 각 층의 상대적 두께에 의해 영향받을 수 있다. 이는 전자 운반 층의 두께를 바람직하게 선택하여 전자/홀 재조합 영역이 발광 층에 위치하여야 한다는 것을 의미한다. OLED의 개별적 층의 두께의 비는 사용된 재료들에 좌우된다. 사용된 임의의 부가 층들의 두께는 기술에 숙련된 당업자에게 알려져 있다.

본 발명의 OLED의 발광 층에서 이미터 성분으로서 사용되는 본 발명에 따라 사용된 중합체 또는 본 발명의 중합체들을 사용하면 고 효율을 지닌 OLED를 생산하는 것이 가능하다. 본 발명의 OLED의 효율은 다른 층들을 최적화함으로써 개선할 수 있다. 예를 들면, 고효율의 캐소드, 예를 들면 Ca, Ba 또는 LiF가 사용될 수 있다. 작동 전압에서 감소를 가져오거나 또는 양자 효율이 증가시키는 새로운 전하 재료 및 형상이 있는 기관을 본 발명의 OLED에 사용할 수 있다. 또한, 부가적 층들이 OLED에 존재하여 다양한 층들의 에너지 레벨을 조정하고 전기 발광을 보조할 수 있다.

본 발명의 OLED는 전기 발광이 유용하게 사용되는 모든 장치에서 사용될 수 있다. 적합한 장치로는 정지성 VDU 및 이동성 VDU 으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 정지성 VDU 경우는, 예를 들면, 컴퓨터, 텔레비전에서의 VDU, 프린터, 주방 용품 및 광고 게시판, 조명 및 정보 사인에서의 VDU를 들 수 있다. 이동성 VDU의 경우, 예를 들면, 이동성 전화, 노트북, 차량 및 버스 및 기차에서의 목적지 디스플레이를 들 수 있다.

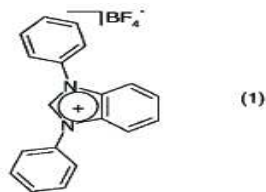
또한, 본 발명에 따라 사용되는 중합체 또는 본 발명의 중합체들은 역위 구조를 지닌 OLED 중에서 사용될 수 있다. 이들 역위 OLED 가운데, 본 발명에 따라 사용되는 중합체 또는 본 발명에 따른 중합체들은 발광 층에 다시 사용하는 것이 바람직하다. 역위 OLED의 구조 및 이 안에 통상적으로 사용된 재료는 당 기술 분야에 숙련된 자에게 알려져 있다.

하기의 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

## 실시예

### 실시예 1: 이미터 재료의 제조

#### a) 하기 화학식(1)의 리간드의 제조



합성은 출발 재료 1,2-페닐렌디아민을 사용하여 수행한다. 아민 작용기 상에 아세틸기를 유입한 후에, 얻은 아민을 페닐기 내로 유입하되, 문헌[Synthetic Communications, **2000**, 30, 3651-3668]에 언급한 구리 촉매화 절차를 사용하여 수행하였다. 정제하지 않고서, 재료를 비등성 에탄올 KOH 용액으로 처리한다. 생성물을 크로마토그래피로 얻었다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2, 500 \text{ MHz})$ :

$\delta = 5.70(\text{s, br, 2H}), 6.87(\text{t, 2H}), 6.93(\text{d, 4H}), 6.97(\text{dd, 2H}), 7.22(\text{t, 4H}), 7.28(\text{dd, 2H})$

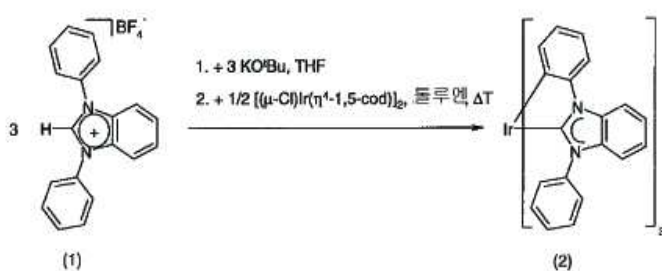
암모늄 테트라플루오로보레이트 존재하에 N,N'-디페닐벤젠-1,2-디아민을 트리에틸 오르토포르메이트로 처리하여 필요한 이미다조늄 염을 제조하였다.

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}, 400 \text{ MHz})$ :

$\delta = 7.74\text{--}7.84(\text{m, 8H}), 7.91\text{--}7.98(\text{m, 6H}), 10.57(\text{s, 1H})$

#### b) Ir 착물(2)의 제조방법

##### 변형 합성법 I



100 ml의 3 목 플라스크에, 0.99g(2.8 mmol)의 벤즈이미다졸륨 염(화합물(3))을 THF 20ml에 현탁하였다. 실온에서 10ml의 THF 중의  $\text{KO}^t\text{Bu}$  0.32g 용액을 생성된 옅은 황색 현탁액에 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 45분간 교반하고 건조 증발하였다. 25ml의 톨루엔 중에 잔사를 흡수시킨 후, 생성된 현탁액을 30 ml의 톨루엔 중의 310mg의  $[(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{Ir}]_2$  (0.46mmol) 용액에 첨가하였다. 혼합물을 15분간 실온에서 유지하고, 80°C에서 밤새 가열하며, 8시간 동안 환류하고, 주말에 걸쳐 실온으로 유지한 후 5시간 동안 환류하였다. 냉각한 후에, 침전물을 분리해내고 여과물을 증발하였다. 생성된 황색 파우더를 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 그 결과 백색 파우더(410mg, 43%)가 얻어졌다.

##### 변형 합성법 II

벤즈이미다졸륨 염(화합물(3))의 1.32g(3.7 mmol)과 25ml의 톨루엔을 100ml의 3 목 플라스크에 넣었다. 7.5ml의 칼륨 비스트리메틸실릴아미드(톨루엔 중의 0.5 M, 3.7 mmol)를 실온에서 30분에 걸쳐 적가하고 혼합물을 30 분간 실온에서 교반하였다. 310mg(0.46 mmol)의  $[(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-cod})\text{Ir}]_2$ 을 30 분간 톨루엔에 용해하고, 염 혼합물을 실온에서 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하고, 70℃에서 2 시간 동안 교반하고 이후에 환류하에 밤새도록 교반하였다. 여과 후에, 여과물을 증발 건조하고 갈색 잔사를 칼럼 크로마토그래피로 정제하였다. 결과 백색 파우더를 생성하였다 (0.75g, 82%).

Ir 착물(2)은 운동역학적 편향의 자오선(mer) 이성체와 열역학적 편향의 면(fac) 이성체의 혼합물로서 형성된다.

$^1\text{H}$  NMR(fac/mer 이성체 혼합물, 주 이성체(면 이성체)의 데이터,  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 8.03(d, 1H), 7.85(d, 1H), 7.21(m, 2H), 7.01(m, 1H), 6.93(m, 1H), 6.65(m, 1H), 6.61(m, 1H), 6.53(m, 1H), 6.47(m, 1H), 6.35(d, 1H), 6.20(m, 1H), 6.11(m, 1H), 각각은  $\text{CH}_{\text{아릴}}$  또는  $\text{NCHCHN}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR(fac/mer 이성체 혼합물, 주 이성체(면 이성체)의 데이터,  $\text{CDCl}_3$ , MHz): 1878(NCN), 148.8, 147.8, 137.2, 136.9, 131.7(각각은  $\text{C}_q$  또는  $\text{IrC}_{\text{페닐}}$ ), 135.9, 127.8, 127.3, 127.0, 126.6, 126.4, 123.6, 121.9, 120.8, 120.3, 111.6, 109.9, 109.5( $\text{CH}_{\text{아릴}}$ ).

질량(fac/mer 이성체 혼합물, EI): m/e = 1000.0.

원소 분석(fac/mer 이성체 혼합물,  $\text{IrC}_{54}\text{H}_{39}\text{N}_6 \cdot 3/4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): C 65.2%, H 3.8%, N 7.9%, Cl 5.0% ; 실측치: C 64.8%, H 4.0%, N 8.1%, Cl 4.9%

광학 분광기:  $\lambda = 467 \text{ nm}$ (fac/mer 이성체 혼합물, 파우더의 최대 주 생성물)

DTA(fac/mer 이성체 혼합물): 측정이 공기 중에서 수행되었을 때 급속한 분해가 약 350℃에서 일어난다. 불활성 기체하에서, 시료의 분해는 약 380℃에서 시작된다(측정 조건: 공기 중에서: 28.0/5.0(K/min)/750.0, 불활성 기체하에서: 30.0/5.00(K/min)/710).

c) 크로마토그래피, 화학식(2)의 Ir 착물의 fac 이성체와 mer 이성체의 분리

TLC(용출제: 톨루엔)에서 2 개의 지점이 발견되었고,  $R_F=0.5$ 에서 fac 이성체가 용출되었고 약  $R_F=0.35$ 에서 mer 이성체가 용출되었다.

소량의  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 를 첨가하면서 약 30-40℃로 가열하여 분리할 0.46g의 재료를 톨루엔에 용해하였다. 용출제로서 톨루엔을 사용하고 소규모로 분별하면서 두 가지 이성체를 실리카겔 상(0.063-0.200nm, J.T. Baker)에 크로마토그래피로 분리하였다(컬럼의 크기; 길이: 30cm, 직경: 6 cm).

그 결과 fac 이성체가 생성되었다(2a): 0.2886 g

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz)(fac):

$\delta=8.10(\text{d}, 3\text{H}), 7.94(\text{d}, 3\text{H}), 7.28(\text{m}, 6\text{H}), 7.06(\text{m}, 3\text{H}), 7.02(\text{m}, 3\text{H}), 6.74(\text{m}, 3\text{H}), 6.68(\text{m}, 3\text{H}), 6.60(\text{d}, 3\text{H}), 6.56(\text{d}, 3\text{H}), 6.42(\text{d}, 3\text{H}), 6.29(\text{m}, 3\text{H}), 6.18(\text{d}, 3\text{H})$ .

그 결과 mer 이성체가 생성되었다(2b): 0.0364 g

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 500 MHz, -20℃)(mer):

$\delta$ =8.30(d, 1H), 7.89(m, 2H), 7.73(d, 1H), 7.56(d, 1H), 7.31(d, 1H), 7.28-7.16(m, 5H), 7.08-7.01(m, 3H), 6.98(m, 1H), 6.85-6.20(m, 21H), 5.78(d, 1H), 5.64(d, 1H).

## 실시예 2

### 적합한 중합체와 화학식(2)의 전이 금속-카르벤 착물을 혼합함으로써 중합체를 제조하는 방법

화학식 2의 착물(cf, 실시예 1b 및 1c)을 이미터로서 사용한다. 적합한 중합체로서 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)를 사용한다.

PMMA 필름을 제조하기 위해서, 2mg의 염료(Ir 착물(2), 실시예 1b 및 실시예 1c)를 1ml의 10% 강도(질량%) PMMA 용액( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  중의 PMMA) 중에서 용해하고, 필름을 60 $\mu\text{m}$  닥터 블레이드를 사용하여 현미경 슬라이드에 놓았다. 필름은 즉시 건조한다. 측정(현미경에 의한 측정)은 톨루엔 중에서 10mg/l의 농도로 수행하였다. 용액 중의 산소를 제거하기 위해서, 질소( $\text{O}_2$  함량 <150 ppm)를 용액에 5 분간 통과시킨 후 측정을 하고, 질소를 측정하는 동안 액체 표면에 통과시켰다. 모든 측정을 실온에서 수행하였다.

## 실시예 3

이미터 층으로서 본 발명의 중합체를 포함한 OLDE의 제조하는 방법

애노드로서 사용한 ITO 기판을 처음에 이소프로판올 및 아세톤 중에서 끓여서 세정한다. 세정시에 초음파로 처리한다. 기판을 LCD 생산용 상업적 클리너를 사용하여 세척기에서 세정하였다(Deconex® 20NS 및 중화제 250RGANACID®). 임의의 잔여성 유기 잔사를 제거하기 위해서, 기판을 연속 오존 흐름에 25분간 노출시킨다. 이 처리로 인해 또한 홀 주입이 개선되었는데, 이는 ITO의 일함수가 증가되었기 때문이다.

PEDT:PSS(폴리-(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리(스티렌설포네이트))(Bayton® P VP AL 4083)을 스핀 코팅에 의해 수 용액으로부터 표면에 첨가하였다. 46 nm의 두께가 얻어졌다. 이후에 클로로벤젠과 이미터 성분(착물 2, 실시예 1b 및 1c)에서 용해된 PMMA(폴리메틸 메타크릴레이트)로 구성된 이미터 층이 얻어졌다. 클로로벤젠 중의 PMMA의 2% 강도 용액을 사용한다. 여기에 도판트(이미터)를 여러 농도로 첨가한다.

스핀 코팅 후에, 28% 강도의 용액은 약 61nm의 두께를 지녔으며, 40% 강도의 용액은 77nm의 두께를 지녔다. 주성분이면 이성체인 이미터의 이성체 혼합물(fac/mer)(실시예 1b의 각 경우)을 이들 용액으로 사용하였다. 또한, 이성적으로 순수한 fac 이미터(실시예 1c)를 사용하여 30% 강도 용액을 제조하였다. 이 용액은 스핀 코팅 후에 27 nm의 층 두께를 지녔다.

전하 캐리어의 더 나은 밸런스를 얻기 위해서, 40nm의 BCP(2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-펜탄스플린)을 증착 공정으로 적용하였다. BCP는 우수한 전자 전도율을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 또한 BCP는 낮은 HOMO로 인해 홀을 차단함으로써 홀들이 어렵게 PMMA를 이탈하는 것으로 알려졌다. 마지막으로, 캐소드로서 130 nm의 알루미늄 및 1nm의 리튬 플루오라이드를 증착한다.

장치(OLED)를 규명하기 위해서, 다양한 전류 및 전압하에서 전자 발광 스펙트럼을 기록한다. 또한, 전류-전압 커브는 조사된 발광력과 함께 측정한다. 조도 노출계(luminance meter)를 사용하여 구경을 측정함으로써 이 발광력은 광도계 파라미터로 전환할 수 있다.

하기의 전기 광학 데이터는 전술한 요소(OLED)의 이러한 방식으로 얻어진다.

장치	PMMA 층의 두께	최대 발광도	광도계 효율	외부 양자 수율	조도
28% 이미터 (착물 2) (fac/mer) <sup>1)</sup>	61nm	453nm	0.8 cd/A	1%	30 cd/m <sup>2</sup>

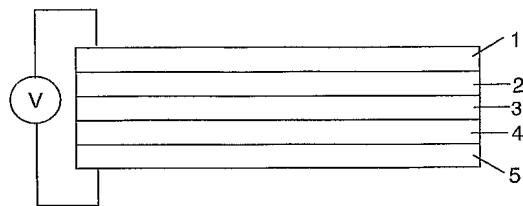
40% 이미터 (착물 2) (fac/mer) <sup>1)</sup>	77nm	453nm	0.65 cd/A	0.75%	75 cd/m <sup>2</sup>
30% 이미터 (착물 2) (순수한 fac) <sup>2)</sup>	27nm	400nm	0.53 cd/A	1.5%	80 cd/m <sup>2</sup>

1) 실시예 1b

2) 실시예 1c

도면

도면1



专利名称(译)	嵌入聚合物基质中的过渡金属 - 卡宾配合物用于OLED		
公开(公告)号	<a href="#">KR1020070053273A</a>	公开(公告)日	2007-05-23
申请号	KR1020077006199	申请日	2005-08-17
[标]申请(专利权)人(译)	巴斯夫欧洲公司		
申请(专利权)人(译)	巴斯夫eseuyi		
当前申请(专利权)人(译)	巴斯夫eseuyi		
[标]发明人	BOLD MARKUS 볼트마르쿠스 EGEN MARTINA 에겐마르티나 WAGENBLAST GERHARD 바겐블라슈트게르하르트 KAHLE KLAUS 카홀클라우스 LENNARTZ CHRISTIAN 렌나르츠크리스티안 DOETZ FLORIAN 되츠플로리안 NORD SIMON 노르트시몬 SCHMITT HANS WERNER 슈미트한스베르너 THELAKKAT MUKUNDAN 텔라크카트무쿤단 KOWALSKY WOLFGANG 코발스키볼프강 SCHILDKNECHT CHRISTIAN 쉴트크넥히트크리스티안 BAETE MARKUS 배테마르쿠스 JOHANNES HANS HERMANN 요하네스한스헤르만		
发明人	볼트마르쿠스 에겐마르티나 바겐블라슈트게르하르트 카홀클라우스 렌나르츠크리스티안 되츠플로리안 노르트시몬 슈미트한스 베르너 텔라크카트무쿤단 코발스키볼프강 쉴트크넥히트크리스티안 배테마르쿠스 요하네스한스 헤르만		
IPC分类号	C09K11/06		

CPC分类号	H01L51/0085 H01L51/5012 C09K11/06 C09K2211/188 C09K2211/14 H05B33/14 H01L51/5016
代理人(译)	基姆金锄 KANG SEUNG OK
优先权	102004040005 2004-08-18 DE
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>

摘要(译)

本发明涉及包括发光层的有机发光二极管 ( OLED ) , 以及包括该发光层的本发明的发光层, 以及包括该用途的本发明的发光层和至少一种选定的过渡金属 - 卡宾络合物和包括本发明的发光层二极管的装置包括至少一种过渡金属 - 卡宾络合, 并且该用途可用于有机发光二极管 ( OLED ) 聚合物基材料。

