



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년11월06일
(11) 등록번호 10-0925409
(24) 등록일자 2009년10월30일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7016625

(22) 출원일자 2002년06월20일

심사청구일자 2007년06월20일

(85) 번역문제출일자 2003년12월19일

(65) 공개번호 10-2004-0014568

(43) 공개일자 2004년02월14일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/006139

(87) 국제공개번호 WO 2003/001616

국제공개일자 2003년01월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00186120 2001년06월20일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

W02001041512 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쇼와 덴코 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고

(72) 발명자

다케우치 마사타카

일본국치바켄치바시미도리쿠오노다이1쵸메1-1, 쇼와덴코가부시키가이샤켄큐카이하즈센터나이

나이조슈이치

일본국치바켄치바시미도리쿠오노다이1쵸메1-1, 쇼와덴코가부시키가이샤켄큐카이하즈센터나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

하상구, 하영욱

전체 청구항 수 : 총 20 항

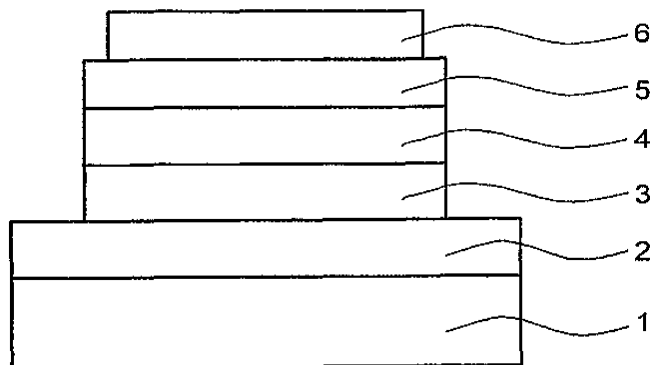
심사관 : 오현식

(54) 발광재료 및 유기발광소자

(57) 요약

전자에너지 레벨의 여기 삼중항 상태에서부터 바닥상태로의 전이 또는 여기 삼중항 상태를 통한 바닥상태로의 전이에 기초한 발광 메카니즘을 갖는 폴리머 발광재료에 있어서, 상기 재료는 폴리머의 일부를 구성하거나, 또는 폴리머에 결합되어 있는 비이온성 발광성 부분을 포함한다. 상기 폴리머발광재료는 형광의 외부양자효율의 상한인 5% 이상의 높은 발광효율을 나타내며, 또는 대면적을 갖도록 설계될 수 있어 유기발광소자의 양산에 적합하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이토나오코

일본국치바켄치바시미도리쿠오노다이1쵸메1-1, 쇼와
덴코가부시키키가이샤켄큐카이하츠센터나이

시라네고로

일본국치바켄치바시미도리쿠오노다이1쵸메1-1, 쇼와
덴코가부시키키가이샤켄큐카이하츠센터나이

이가라시다케시

일본국치바켄치바시미도리쿠오노다이1쵸메1-1, 쇼와
덴코가부시키키가이샤켄큐카이하츠센터나이

다카하시요시아키

일본국치바켄치바시미도리쿠오노다이1쵸메1-1, 쇼와
덴코가부시키키가이샤켄큐카이하츠센터나이

가마치모토아키

일본국치바켄치바시미도리쿠오노다이1쵸메1-1, 쇼와
덴코가부시키키가이샤켄큐카이하츠센터나이

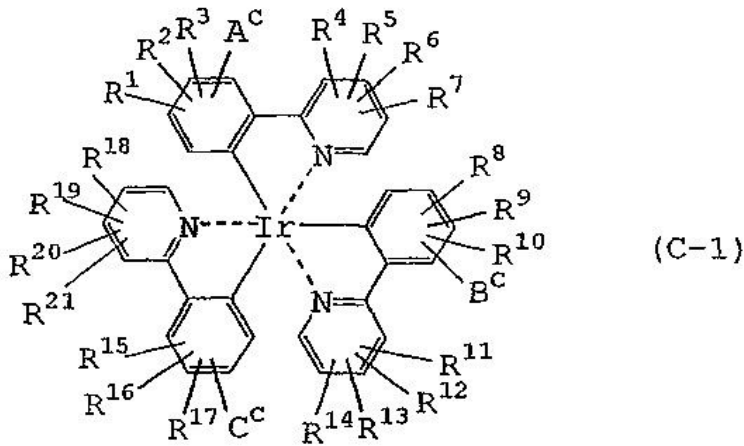
(30) 우선권주장

JP-P-2001-00188183	2001년06월21일	일본(JP)
JP-P-2001-00241647	2001년08월09일	일본(JP)
JP-P-2001-00263525	2001년08월31일	일본(JP)
JP-P-2001-00306282	2001년10월02일	일본(JP)
JP-P-2001-00345136	2001년11월09일	일본(JP)
JP-P-2001-00350076	2001년11월15일	일본(JP)
JP-P-2001-00369529	2001년12월04일	일본(JP)
JP-P-2002-00080456	2002년03월22일	일본(JP)
JP-P-2002-00090590	2002년03월28일	일본(JP)

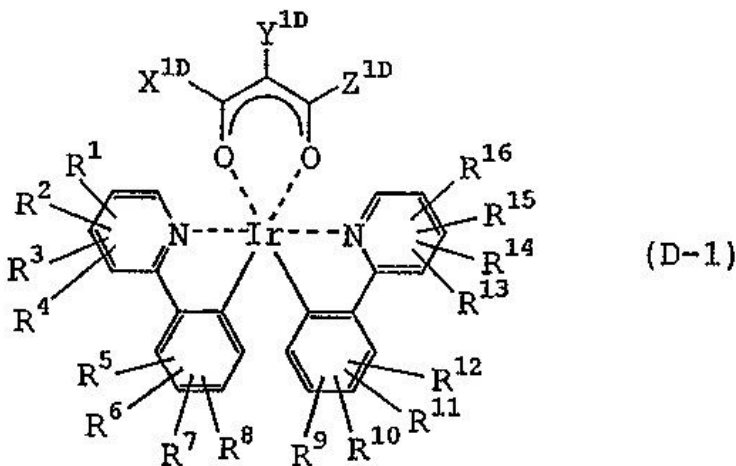
특허청구의 범위

청구항 1

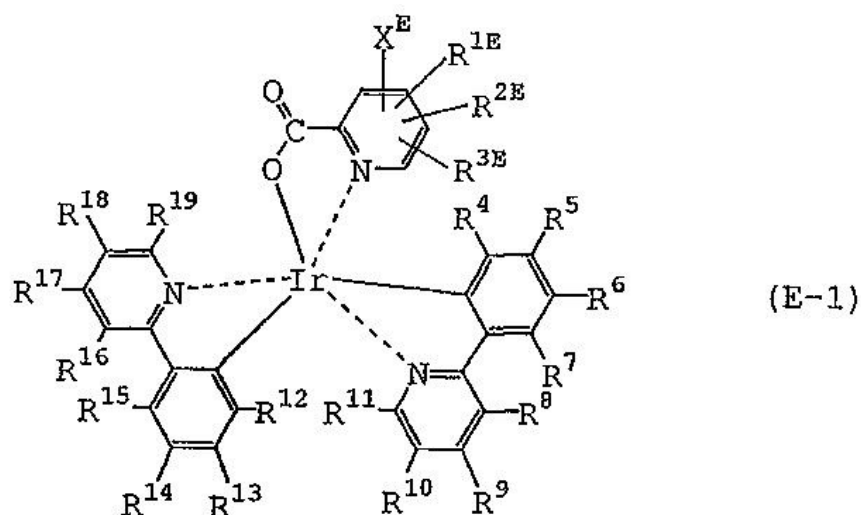
폴리머의 일부를 구성하거나, 또는 폴리머에 결합되어 있는 비이온성 발광성 부분을 포함하는 폴리머 발광재료로서, 하기 일반식 (C-1), (D-1), (E-1), (F-1) 및 (G-1)로부터 선택되는 1개 이상의 중합성 발광 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 중합함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.



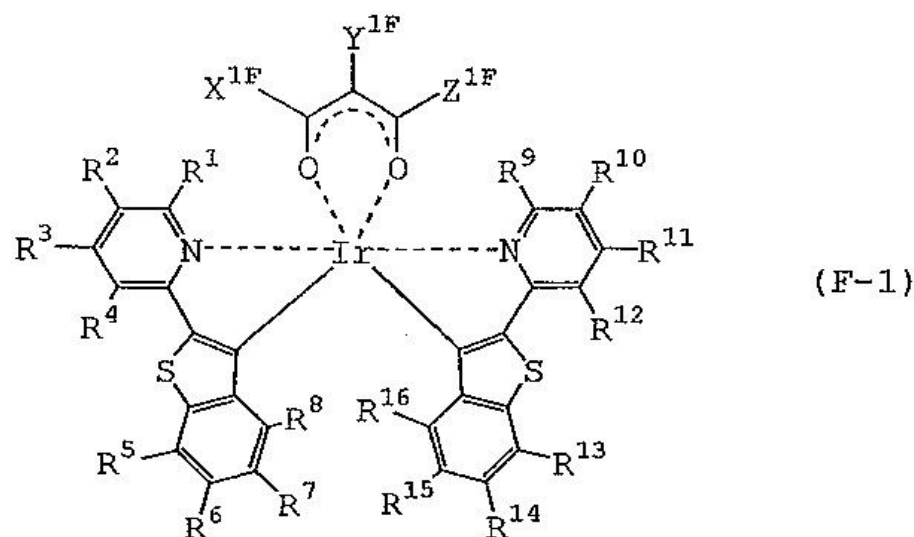
(식중, A^C , B^C 및 C^C 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 A^C , B^C 및 C^C 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; $R^1 \sim R^{21}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



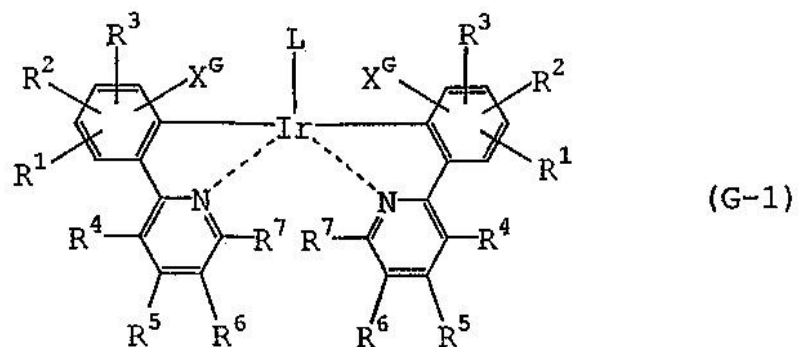
(식중, X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 은 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; $R^1 \sim R^{16}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



(식중, X^E 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고; R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 또는 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; R^4 ~ R^{19} 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



(식중, X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; R^1 ~ R^{16} 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



(식중, L은 1가의 음이온성 두자리 리간드를 나타내고; X^G 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고; $R^1 \sim R^7$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 조성물을 중합함으로써 얻어진 폴리머는 가교구조를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 1개 이상의 중합성 발광 화합물은 2개 이상의 중합성 관능기를 갖는 가교중합성 발광 화합물이고, 중합 후의 폴리머는 가교형 폴리머인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.

청구항 19

제1항, 제17항 또는 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 조성물은 1개 이상의 발광 화합물 이외의 중합성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 1개 이상의 발광 화합물 이외의 중합성 화합물은 중합성 전자수송 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 1개 이상의 발광 화합물 이외의 중합성 화합물은 2개 이상의 중합성 관능기를 갖는 가교중합성 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

제1항, 제17항 또는 제18항 중 어느 한 항에 기재된 폴리머 발광재료 및 담체수송성 폴리머 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물.

청구항 33

제32항에 있어서, 상기 담체수송성 폴리머 화합물은 홀수송성 폴리머 화합물인 것을 특징으로 하는 발광 조성물.

청구항 34

제32항에 있어서, 상기 담체수송성 폴리머 화합물은 전자수송성 폴리머 화합물인 것을 특징으로 하는 발광 조성물.

청구항 35

제1항, 제17항 또는 제18항 중 어느 한 항에 기재된 발광재료 및 담체수송성 저분자량 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 담체수송성 저분자량 화합물은 홀수송성 저분자량 화합물인 것을 특징으로 하는 발광 조성물.

청구항 37

제35항에 있어서, 상기 담체수송성 저분자량 화합물은 전자수송성 저분자량 화합물인 것을 특징으로 하는 발광 조성물.

청구항 38

유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층으로서, 상기 발광재료는 제1항에 기재된 폴리머 발광재료인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 폴리머 발광재료를 막으로 형성함으로써 얻어진 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.

청구항 40

제39항에 있어서, 상기 폴리머 발광재료는 가교구조를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.

청구항 41

제38항에 있어서, 상기 폴리머 발광재료는 1개 이상의 발광 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 막으로 형성한 후, 이것을 중합함으로써 얻어진 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.

청구항 42

제41항에 있어서, 상기 폴리머 발광재료는 가교구조를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.

청구항 43

제41항에 있어서, 상기 폴리머 발광재료는 가교구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.

청구항 44

제1항, 제17항 또는 제18항 중 어느 한 항에 기재된 폴리머 발광재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

청구항 45

제44항에 있어서, 상기 폴리머 발광재료를 함유하며, 피복형태의 전자수송층 및/또는 피복형태의 홀수송층을 양측 또는 한측에 갖는 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.

명세서

기술분야

<1> (관련출원의 상호참조)

<2> 본 출원은 35 U.S.C. § 111(b)의 조항 하에서 (1) 2001년 7월 2일에 출원한 미국 가 출원번호 제60/301,844호, (2) 2001년 7월 3일에 출원한 미국 가 출원번호 제60/302,372호, (3) 2001년 9월 6일에 출원한 미국 가 출원번호 제60/317,115호, (4) 2001년 10월 31일에 출원한 미국 가 출원번호 제60/330,815호, (5) 2001년 12월 10일에 출원한 미국 가 출원번호 제60/337,157호, (6) 2001년 12월 10일에 출원한 미국 가 출원번호 제60/337,160호, (7) 2001년 12월 10일에 출원한 미국 가 출원번호 제60/337,161호의 35 U.S.C. § 119(e)(1)에 따른 이익을 주장하는 35 U.S.C. § 111(a)에 따라 출원한 것이다.

<3> 본 발명은 유기발광소자(OLED), 특히 그것에 사용되는 평판디스플레이 또는 백라이트에 관한 것이며, 또한 본 발명은 OLED용 발광재료에 관한 것이다.

배경기술

<4> Kodak사의 C. W. Tang 등이 유기발광소자의 고휘도 발광을 증명(Appl. Phys. Lett. 51, p.913, 1987)한 1987년 이후로, 유기발광소자용 재료개발 및 소자구조의 개량이 급속하게 진행되어 왔다. 최근에는, 카오디오 세트나 휴대전화용 디스플레이 등으로 실용화가 시작되었다. 현재, 이러한 유기 EL(electroluminescent) 소자의 용도를 확대하기 위해서, 발광효율 및 내구성 향상을 위한 재료개발, 풀컬러 디스플레이에 적용하기 위한 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 특히, 중형 또는 대형 패널 또는 조명으로의 용도확대를 고려하여, 발광효율의 향상에 의한 고휘도화가 더욱 필요하다.

<5> 이러한 발광재료로는, 발광효율이 우수하여 발광강도가 높은 알루미늄 퀴놀리늄 착체(AlQ_3) 등의 금속착체가 일반적으로 사용되어 왔다. 이러한 저분자 재료를 유기발광소자의 발광층으로 형성하기 위해서는, 진공증착 등의 기술이 사용되어 왔다. 이것은 유기발광소자의 제조공정에 있어서 단점으로 생각되어 왔다. Nature, Vol.397, p.121(1999)에는 폴리(파라페닐렌-비닐렌)(PPV) 및 그 유도체(MEH-PPV)와 같은 π -전자 공역 폴리머가 발광재료로서 제공될 수 있는 것이 개시되어 있다. 이들 폴리머는 시계의 백라이트 등으로서 일부 사용되기 시작되고 있다. 이들 폴리머 재료는 캐스팅법에 의해 막으로 형성될 수 있기 때문에 제조공정에 있어서 장점이 있을 뿐만 아니라, 저분자 발광재료에 비해서 내구성이 양호하다는 장점이 있다. 그러나, 이들은 저분자 발광재료에 비해

서 발광효율이 낮다는 단점이 있다.

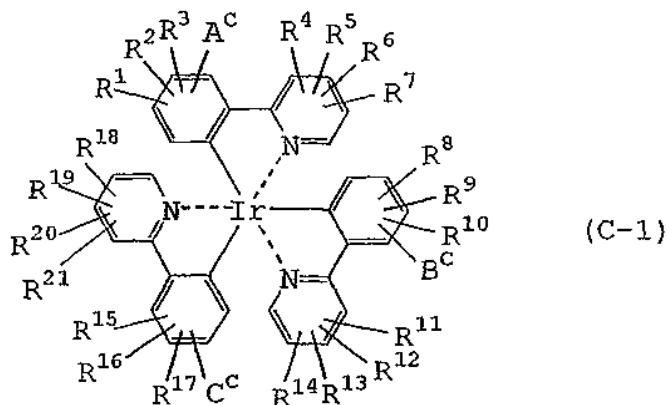
- <6> 상기 발광재료에 있어서, 사용되고 있는 것은 여기 일중항 상태에서부터의 발광, 즉 형광이다. Monthly Display, 1998년 10월호 별책 "유기EL 디스플레이"의 p.58의 설명에 의하면, 전기적 여기에 의해 발생하는 여기 일중항 상태와 여기 삼중항 상태의 비율이 1:3인 것으로부터, 유기EL에 있어서의 발광의 내부 양자효율의 상한은 25%라고 생각되어왔다.
- <7> 이에 반하여, M. A. Baldo 등은 여기 삼중항 상태에서부터 인광발광하는 이리듐 착체를 사용함으로써, 종래의 상한치로 생각되었던 외부 양자효율 5%를 상회하는 외부 양자효율 7.5%(광취출효과가 20%라고 가정하면 내부양자효율은 37.5%)을 얻는 것이 가능하다는 것을 나타내었다(Appl. Phys. Lett. Vol.75, p.4, (1999), W000/70655). 그러나, 여기서 상기 종래기술에서 사용되고 있는 이리듐 착체와 같이 실온에서 안정하게 인광을 발광하는 재료는 매우 희박하여 재료선택의 자유도가 좁고, 또한 실제 사용시에는 특정 호스트 화합물에 도프하여 사용해야만 한다. 그러므로, 종래의 재료는 디스플레이의 사양을 만족시키는 재료의 선택이 매우 곤란하다는 단점이 있다.
- <8> 한편, M. A. Baldo 등은 이리듐 착체를 증감제로서 사용하여, 이 착체의 여기 삼중항 상태에서부터 형광색소의 여기 일중항 상태로 에너지를 이동시키고, 최종적으로 상기 형광색소의 여기 일중항 상태에서부터 형광을 발광시킴으로써 비교적 양호한 발광효율을 얻을 수 있다는 것을 나타내었다(Nature, Vol.403, p.750 (2000)). 이 방법은 다수의 형광색소로부터 그 목적에 적합한 것을 선택하여 사용할 수 있다는 이점을 갖고 있다. 그러나, 이 방법은 증감제의 여기 삼중항 상태에서부터 형광색소의 여기 일중항 상태로 에너지가 이동하는 스핀금지공정을 포함하기 때문에 원리적으로 발광의 양자효율이 낮다는 큰 단점을 갖고 있다.
- <9> 다음으로, 패널의 양산방법에 관해서는 통상적으로 진공증착법이 사용되어왔다. 그러나, 이 진공증착법은 진공 설비를 필요로 하고, 또한 막이 면적이 커질수록 균일한 두께를 갖는 유기박막을 형성하는 것이 더욱 어려워진다는 문제가 있기 때문에 대면적의 패널을 양산하기에 항상 적합하다고는 할 수 없다.
- <10> 상술한 단점을 개선하기 위해서, 폴리머 발광재료를 사용하는 제조방법, 즉 잉크젯법 및 인쇄법을 사용한 제조방법이 대면적 제품의 제조를 용이하게 하는 방법으로서 개발되어 있다. 특히, 인쇄법은 연속하여 긴 막을 형성할 수 있어, 대면적 제품의 제조 및 양산에 있어서 우수하다.
- <11> 상기와 같이, 발광효율이 높고, 대면적의 유기발광소자를 얻기 위해서는 인광발광성 폴리머 재료가 요구된다. 이러한 인광발광성 폴리머 재료로는, 폴리머의 주쇄 또는 측쇄에 루테튬 착체를 조합시킨 폴리머가 공지되어 있다(Ng, P. K. et al., Polymer Preprints., Vol.40(2), p.1212(1999)). 이들 화합물은 이온성 화합물이며, 이것에 전압을 인가함으로써 전극에서 산화환원반응에 의해 전기화학적 발광이 일어난다. 이 전기화학적 발광은 응답속도가 분단위로 매우 느려 통상의 디스플레이 패널로는 적합하지 않다.
- <12> 또한, 엄밀한 의미에서는 폴리머 재료라고 말할 수 없지만, 폴리(N-비닐카르바졸)에 저분자 인광발광 화합물인 이리듐 착체를 혼합 또는 분산시킨 조성물이 있다(P. J. Djurovich et al., Polymer Preprints, Vol.41(1), p.770(2000)). 그러나, 이러한 재료는 균질한 폴리머 재료에 비해서 열안정성이 나쁘고, 상분리나 편석이 일어날 가능성이 있다.
- <13> 일본특허공개 2001-181616호, 일본특허공개 2001-181617호 및 일본특허공개 2001-247859호에는 각각 인광발광성 오르토-금속화 팔라듐 착체, 오르토-금속화 플라티늄 착체 및 오르토-금속화 이리듐 착체로 이루어진 유기발광 재료가 개시되어 있고, 또한 이들 착체구조를 반복단위로 갖는 폴리머 화합물에 대해서도 언급되어 있다. 그러나, 이들 공보에는 이들 공보 중에 개시된 반복단위인 착체구조를 결합시켜 폴리머를 형성하는 데에 필요한 폴리머의 구조 및 제조방법의 구체적 예시가 개시되어 있지 않고, 또한 실용가능한 인광발광성 폴리머 화합물이 개시되어 있지 않다.

발명의 상세한 설명

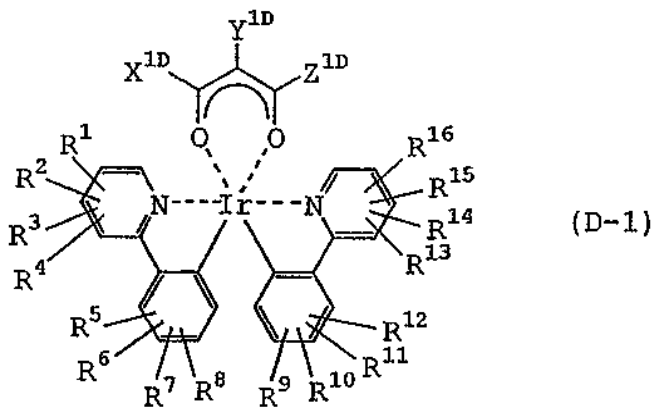
- <14> 상기한 바와 같이, 통상적으로 말해지고 있는 형광발광의 외부 양자효율의 한계값이 5%를 초과하는 유기발광소자용 발광재료는 없었다. 또한, 고발광효율의 재료가 에너지 손실이 적어 소자의 열발생을 억제할 수 있기 때문에, 소자의 내구성 향상의 관점에서도 요구되고 있다. 따라서, 본 발명의 목적은 상기 종래기술의 문제점을 해결하고, 고휘도 및 고내구성의 유기발광소자 및 이것에 사용되는 발광재료를 제공하는 것이다.
- <15> 상기 문제점을 해결하기 위해서 예의검토한 결과, 본 발명자들은 발광물질을 폴리머에 결합시킴으로써, 여기 삼중항 상태에서부터 고효율의 발광이 발생할 수 있다는 것을 발견하고, 본 발명을 달성하였다.

- <16> 여기서 사용되는 "폴리머에 결합시킴"이란 발광물질이 폴리머의 일부 작용에 의해 고정화되는 것을 의미한다. 고정방법은 특별히 한정하지 않지만, 공유결합, 배위결합, 전하이동착체의 형성, 이온결합, 반데르발스력 및 층간삽입 등의 주인-손님결합 등의 화학적 결합 또는 물리적 결합에 의한 고정이 열거된다.
- <17> 본 발명에 있어서, 발광물질의 구조의 일부는 발광물질에 결합되는 폴리머의 일부를 형성해도 좋고, 또는 발광물질인 착체의 리간드의 일부가 폴리머에 조합되어 있어도 좋다.
- <18> 또한, 본 발명자들은 1개 이상의 발광 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 막으로 형성한 후 중합하여 얻어지는 폴리머 발광물질은 내구성이 우수하며, 가공성이 양호하다는 것과 상기 발광물질(발광성 부분)을 폴리머를 사용하여 고정함으로써 여기 삼중항 상태에서 고효율의 발광 또는 여기 삼중항 상태를 통한 고효율의 발광이 일어날 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 달성하였다.
- <19> 즉, 본 발명은 하기 발광재료 및 발광소자에 관한 것이다.
- <20> [1] 전자에너지 레벨의 여기 삼중항 상태에서 바닥상태로의 전이 또는 여기 삼중항 상태를 통한 바닥상태로의 전이에 기초한 발광 메커니즘을 갖는 폴리머 발광재료로서, 상기 재료는 폴리머의 일부를 구성하거나, 또는 폴리머에 결합되어 있는 비이온성 발광부분을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <21> [2] [1]에 있어서, 상기 발광성 부분은 금속원자를 폴리머의 1개 이상의 부위에 결합시킴으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <22> [3] [2]에 있어서, 상기 금속원자는 1개 이상의 공유결합 및/또는 1개 이상의 배위결합에 의해 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <23> [4] [1]에 있어서, 상기 발광성 부분은 금속원자를 갖는 금속착체구조 또는 금속원자를 갖는 유기금속성 구조인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <24> [5] [2] 또는 [4]에 있어서, 상기 금속원자는 전이금속원자인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <25> [6] [5]에 있어서, 상기 전이금속원자는 주기율표의 6주기에 속하는 전이금속원자인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <26> [7] [6]에 있어서, 상기 전이금속원자는 이리듐인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <27> [8] [6]에 있어서, 상기 전이금속원자는 플라티늄인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <28> [9] [2] 또는 [4]에 있어서, 상기 금속원자는 희토류 금속원자인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <29> [10] [1]~[9] 중 어느 하나에 있어서, 상기 발광성 부분은 금속원자와 폴리머의 질소원자에 의해 형성된 배위결합을 포함한 결합에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <30> [11] [10]에 있어서, 상기 폴리머의 질소원자는 폴리머측 상의 피리딘 골격 및/또는 피리미딘 골격 및/또는 퀴놀린 골격의 질소원자인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <31> [12] [10]에 있어서, 상기 폴리머의 질소원자는 폴리머측 상의 페닐피리딘 골격의 질소원자인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <32> [13] [10]에 있어서, 상기 폴리머의 질소원자는 폴리머측 상의 벤조티에닐-피리딘 골격의 질소원자인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <33> [14] [1]에 있어서, 인광발광 부위 및 형광발광 부위를 함유하고, 상기 인광발광성 부위의 여기 삼중항 상태 및 상기 형광발광성 부위의 여기 삼중항 상태를 통하여 형광발광성 부위로부터 형광발광을 나타내는 발광성 부분을 함유하고, 상기 인광발광성 부위 및 형광발광성 부위가 폴리머의 일부를 형성하거나 또는 폴리머에 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <34> [15] [1]에 있어서, 상기 재료는 1개 이상의 발광 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 중합함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <35> [16] [15]에 있어서, 상기 발광 화합물은 중합성 발광 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <36> [17] [15]에 있어서, 상기 조성물을 중합함으로써 얻어진 폴리머는 가교구조를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.

- <37> [18] [16]에 있어서, 상기 1개 이상의 중합성 발광 화합물은 2개 이상의 중합성 관능기를 갖는 가교중합성 발광 화합물이고, 중합 후의 폴리머는 가교형 폴리머인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <38> [19] [15]~[18] 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합성 조성물은 1개 이상의 발광 화합물 이외의 중합성 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <39> [20] [19]에 있어서, 상기 1개 이상의 발광 화합물 이외의 중합성 화합물은 중합성 전자수송 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <40> [21] [19]에 있어서, 상기 1개 이상의 발광 화합물 이외의 중합성 화합물은 2개 이상의 중합성 관능기를 갖는 가교중합성 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <41> [22] [15]에 있어서, 상기 폴리머 발광재료의 발광성 부분은 금속원자를 갖는 금속착체구조 또는 금속원자를 갖는 유기금속성 구조인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <42> [23] [22]에 있어서, 상기 금속원자는 전이금속원자인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <43> [24] [22]에 있어서, 상기 금속원자는 희토류 금속원자인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <44> [25] [22]~[24] 중 어느 하나에 있어서, 상기 발광성 부분은 착체구조 형성부분 또는 유기금속성 구조 형성부분에 질소원자를 함유하는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <45> [26] [25]에 있어서, 상기 발광성 부분은 착체구조 형성부분 또는 유기금속성 구조 형성부분에 피리딘 골격, 피리미딘 골격 및/또는 퀴놀린 골격을 갖는 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.
- <46> [27] [16]에 있어서, 상기 중합성 발광 화합물은 하기 일반식(C-1)으로 표시되는 중합성 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.



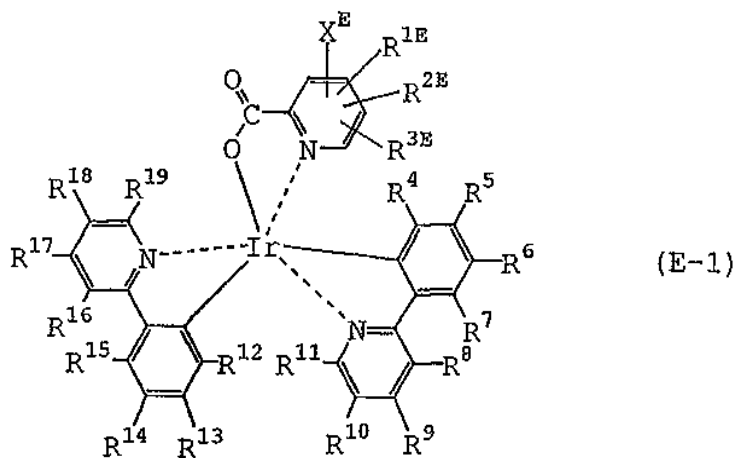
- <47>
- <48> (식중, A^C, B^C 및 C^C 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 A^C, B^C 및 C^C는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; R¹~R²¹은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)
- <49> [28] [16]에 있어서, 상기 중합성 발광 화합물은 하기 일반식(D-1)으로 표시되는 중합성 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.



<50>

<51> (식중, X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 은 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; $R^1 \sim R^{16}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

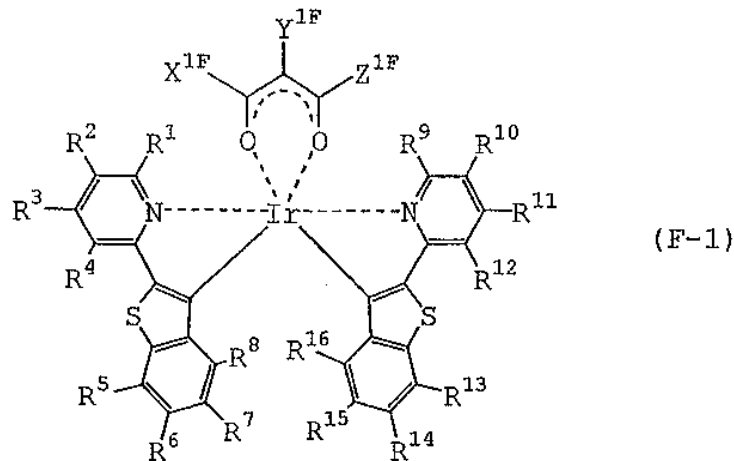
<52> [29] [16]에 있어서, 상기 중합성 발광 화합물은 하기 일반식(E-1)으로 표시되는 중합성 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.



<53>

<54> (식중, X^E 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고; R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 또는 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; $R^4 \sim R^{19}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

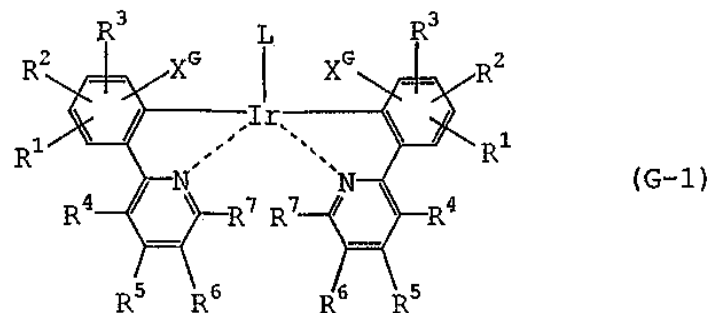
<55> [30] [16]에 있어서, 상기 중합성 발광 화합물은 하기 일반식(F-1)으로 표시되는 중합성 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.



<56>

<57> (식중, X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; R^1 ~ R^{16} 은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<58> [31] [16]에 있어서, 상기 중합성 발광 화합물은 하기 일반식(G-1)으로 표시되는 중합성 화합물인 것을 특징으로 하는 폴리머 발광재료.



<59>

<60> (식중, L은 1가의 음이온성 두자리 리간드를 나타내고; X^G 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고; R^1 ~ R^7 은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<61> [32] [1]~[31] 중 어느 하나에 기재된 폴리머 발광재료 및 담체수송성 폴리머 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물.

<62> [33] [32]에 있어서, 상기 담체수송성 폴리머 화합물은 홀수송성 폴리머 화합물인 것을 특징으로 하는 발광 조성물.

<63> [34] [32]에 있어서, 상기 담체수송성 폴리머 화합물은 전자수송성 폴리머 화합물인 것을 특징으로 하는 발광 조성물.

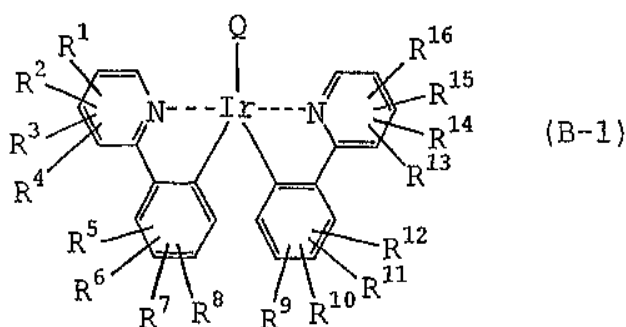
<64> [35] [1]~[31] 중 어느 하나에 기재된 발광재료 및 담체수송성 저분자량 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 조성물.

<65> [36] [35]에 있어서, 상기 담체수송성 저분자량 화합물은 홀수송성 저분자량 화합물인 것을 특징으로 하는 발광 조성물.

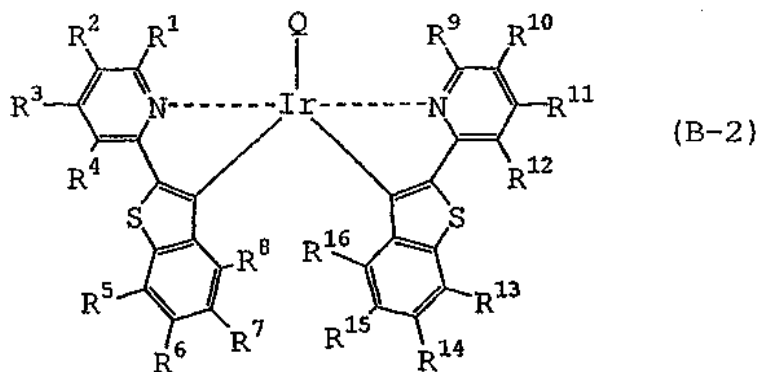
<66> [37] [35]에 있어서, 상기 담체수송성 저분자량 화합물은 전자수송성 저분자량 화합물인 것을 특징으로 하는 발

광 조성물.

- <67> [38] 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층으로서, 상기 발광재료는 [1]에 기재된 폴리머 발광재료인 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.
- <68> [39] [38]에 있어서, [1]에 기재된 폴리머 발광재료를 막으로 형성함으로써 얻어진 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.
- <69> [40] [39]에 있어서, 상기 폴리머 발광재료는 가교구조를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.
- <70> [41] [38]에 있어서, 상기 폴리머 발광재료는 1개 이상의 발광 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 막으로 형성한 후, 이것을 중합함으로써 얻어진 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.
- <71> [42] [41]에 있어서, 상기 폴리머 발광재료는 가교구조를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.
- <72> [43] [41]에 있어서, 상기 폴리머 발광재료는 가교구조를 갖는 것을 특징으로 하는 유기발광소자용 발광재료를 함유하는 층.
- <73> [44] [1]~[31] 중 어느 하나에 기재된 폴리머 발광재료를 함유하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- <74> [45] [44]에 있어서, [1]~[31] 중 어느 하나에 기재된 폴리머 발광재료를 함유하며, 피복형태의 전자수송층 및/또는 피복형태의 홀수송층을 양측 또는 한측에 갖는 발광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기발광소자.
- <75> 또한, 본 발명은 신규한 중합성 화합물, 제조방법 및 하기 [A1]~[A3], [B1]~[B2], [C1]~[C60], [D1]~[D38], [E1]~[E34], [F1]~[F38] 및 [G1]~[G26]으로 표시되는 중합성 화합물을 중합함으로써 얻어진 폴리머에 관한 것이다.
- <76> [A1] 1개 이상의 리간드를 갖는 금속착체인 중합성 화합물로서, 상기 1개 이상의 리간드는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 좋은 피리딘환을 갖는 두자리 리간드이고, 상기 두자리 리간드를 포함한 1개 이상의 리간드는 중합성 관능기를 갖는 중합성 화합물.
- <77> [A2] [A1]에 있어서, 상기 금속착체의 금속은 이리듐인 중합성 화합물.
- <78> [A3] [A1] 또는 [A2]에 있어서, 상기 피리딘환을 갖는 두자리 리간드는 페닐피리딘 또는 벤조티에닐피리딘인 중합성 화합물.
- <79> [B1] 일반식(B-1)으로 표시되는 중합성 화합물.



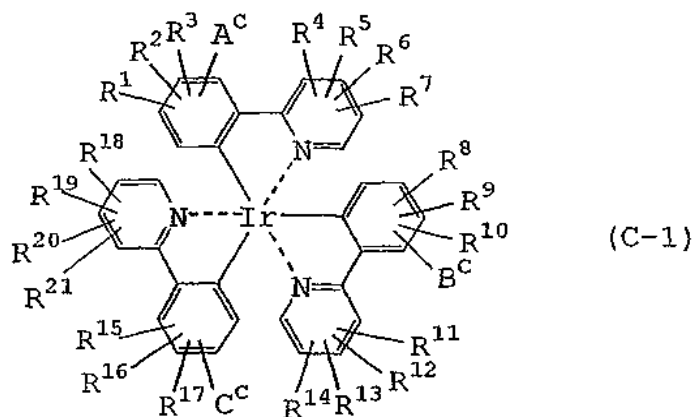
- <80>
- <81> (식중, Q는 1개 이상의 중합성 관능기를 갖는 두자리 리간드를 나타내고, R¹~R¹⁶은 독립적으로 수소원자, 할로겐 원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소 수 1~20개의 유기기를 나타낸다)
- <82> [B2] 일반식(B-2)으로 표시되는 중합성 화합물.



<83>

<84> (식중, Q는 1개 이상의 중합성 관능기를 갖는 두자리 리간드를 나타내고, R¹~R¹⁶은 독립적으로 수소원자, 할로젠 원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소 수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<85> [C1] 일반식(C-1)으로 표시되는 중합성 화합물.



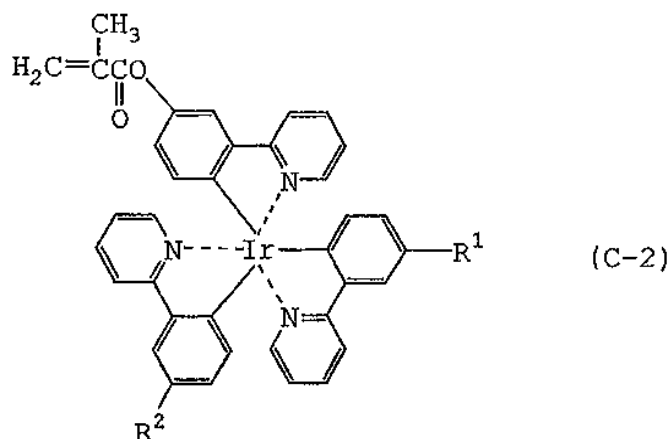
<86>

<87> (식중, A^C, B^C 및 C^C 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 A^C, B^C 및 C^C는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; R¹~R²¹은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<88> [C2] [C1]에 있어서, 상기 일반식(C-1)에 있어서의 A^C, B^C 및 C^C 중 1개 이상은 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기를 갖는 치환기인 중합성 화합물.

<89> [C3] [C2]에 있어서, 상기 일반식(C-1)에 있어서의 A^C, B^C 및 C^C 중 1개는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기를 갖는 치환기인 중합성 화합물.

<90> [C4] 일반식(C-2)으로 표시되는 중합성 화합물.

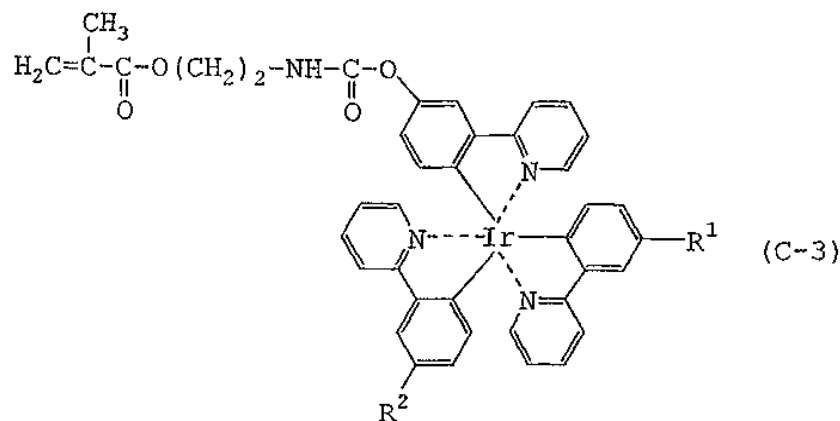


<91>

<92> (식중, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<93> [C5] [C4]에 있어서, 상기 일반식(C-2)에 있어서의 R^1 및 R^2 모두 수소원자인 중합성 화합물.

<94> [C6] 일반식(C-3)으로 표시되는 중합성 화합물.



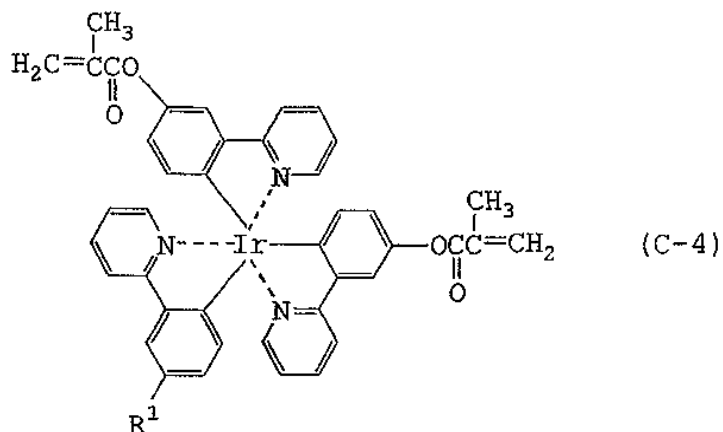
<95>

<96> (식중, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<97> [C7] [C6]에 있어서, 상기 일반식(C-3)에 있어서의 R^1 및 R^2 모두 수소원자인 중합성 화합물.

<98> [C8] [C2]에 있어서, 상기 일반식(C-1)에 있어서의 A^C , B^C 및 C^C 중 2개는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기를 갖는 치환기인 중합성 화합물.

<99> [C9] 일반식(C-4)으로 표시되는 중합성 화합물.

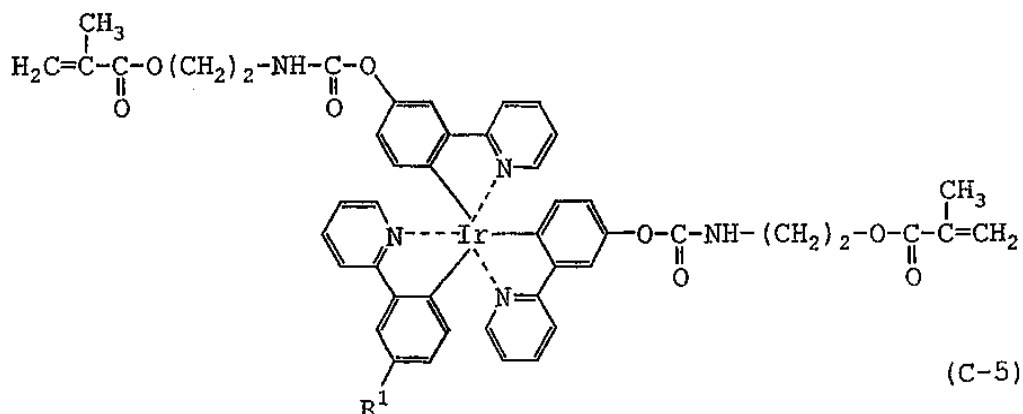


<100>

<101> (식중, R¹은 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<102> [C10] [C9]에 있어서, 상기 일반식(C-4)에 있어서의 R¹은 수소원자인 중합성 화합물.

<103> [C11] 일반식(C-5)으로 표시되는 중합성 화합물.



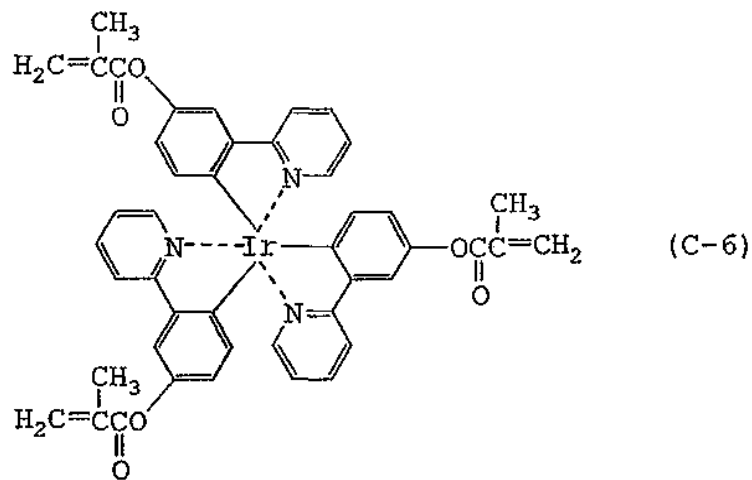
<104>

<105> (식중, R¹은 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<106> [C12] [C11]에 있어서, 상기 일반식(C-5)에 있어서의 R¹은 수소원자인 중합성 화합물.

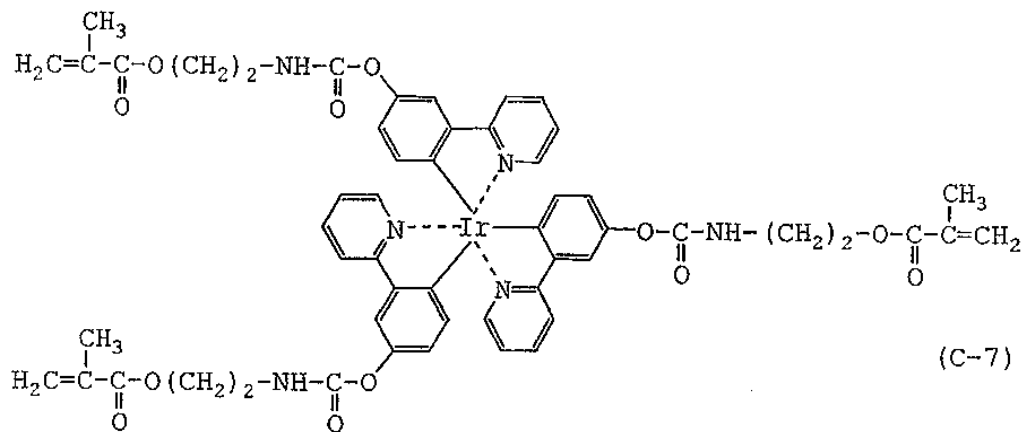
<107> [C13] [C2]에 있어서, 상기 일반식(C-1)에 있어서의 A^C, B^C 및 C^C 모두는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기를 갖는 치환기인 중합성 화합물.

<108> [C14] 일반식(C-6)으로 표시되는 중합성 화합물.



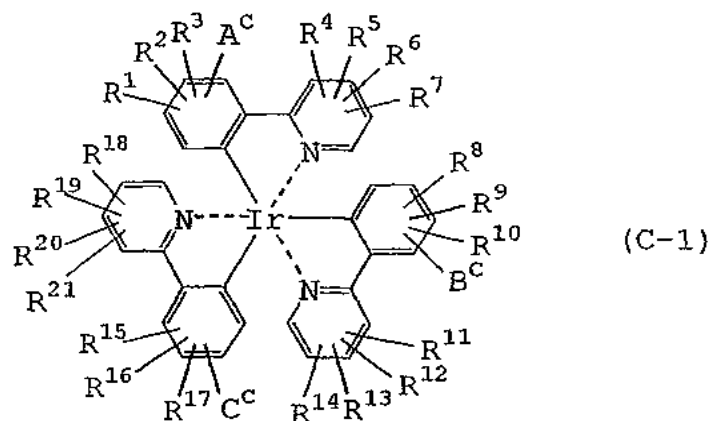
<109>

<110> [C15] 일반식(C-7)으로 표시되는 중합성 화합물.



<111>

<112> [C16] 일반식(C-1)으로 표시되는 중합성 화합물을 중합함으로써 얻어진 폴리머.



<113>

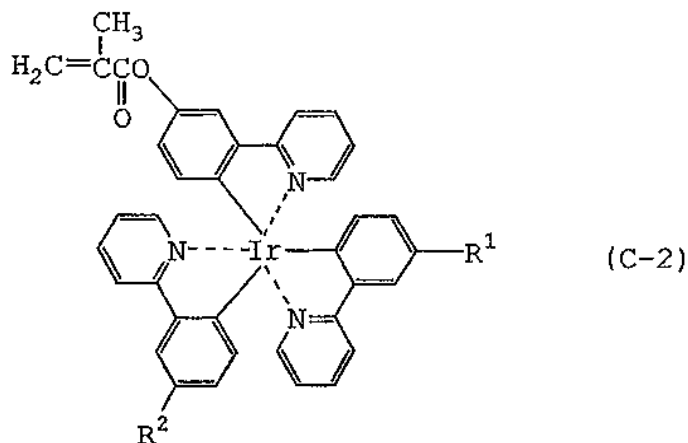
<114> (식중, A^C, B^C 및 C^C 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 A^C, B^C 및 C^C는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; R¹~R²¹은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를

나타낸다)

<115> [C17] [C16]에 있어서, 상기 일반식(C-1)에 있어서의 A^C , B^C 및 C^C 중 1개 이상은 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기를 갖는 치환기인 폴리머.

<116> [C18] [C17]에 있어서, 상기 일반식(C-1)에 있어서의 A^C , B^C 및 C^C 중 1개는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기를 갖는 치환기인 폴리머.

<117> [C19] 일반식(C-2)으로 표시되는 중합성 화합물을 중합함으로써 얻어진 폴리머.

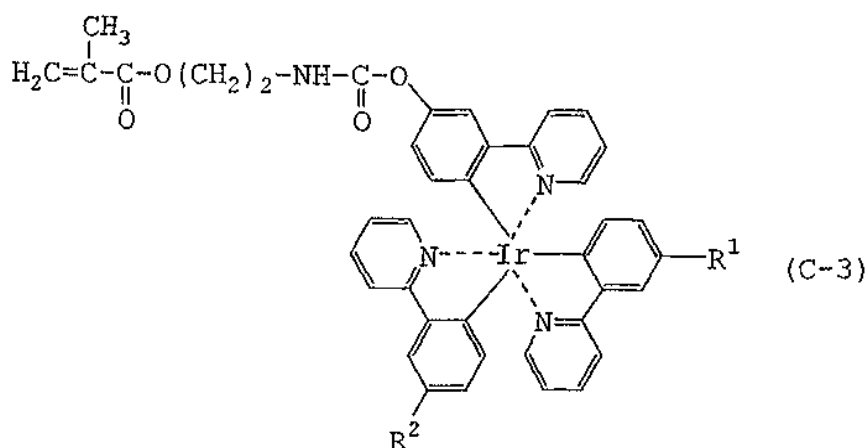


<118>

<119> (식중, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<120> [C20] [C19]에 있어서, 상기 일반식(C-2)에 있어서의 R^1 및 R^2 모두 수소원자인 폴리머.

<121> [C21] 일반식(C-3)으로 표시되는 중합성 화합물을 중합함으로써 얻어진 폴리머.



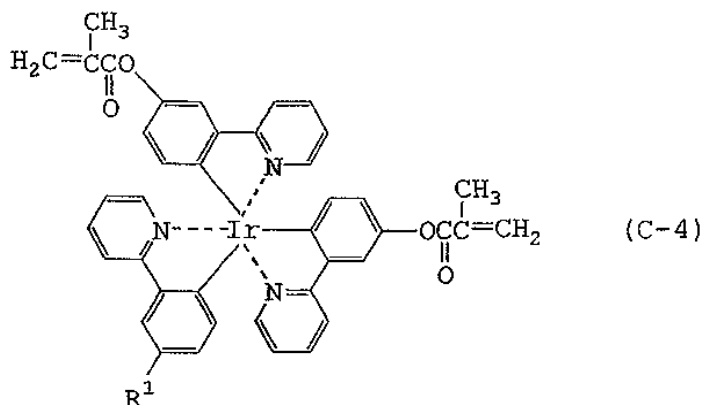
<122>

<123> (식중, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<124> [C22] [C21]에 있어서, 상기 일반식(C-3)에 있어서의 R^1 및 R^2 모두 수소원자인 폴리머.

<125> [C23] [C17]에 있어서, 상기 일반식(C-1)에 있어서의 A^C , B^C 및 C^C 중 2개는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기를 갖는 치환기인 폴리머.

<126> [C24] 일반식(C-4)으로 표시되는 중합성 화합물을 중합함으로써 얻어진 폴리머.

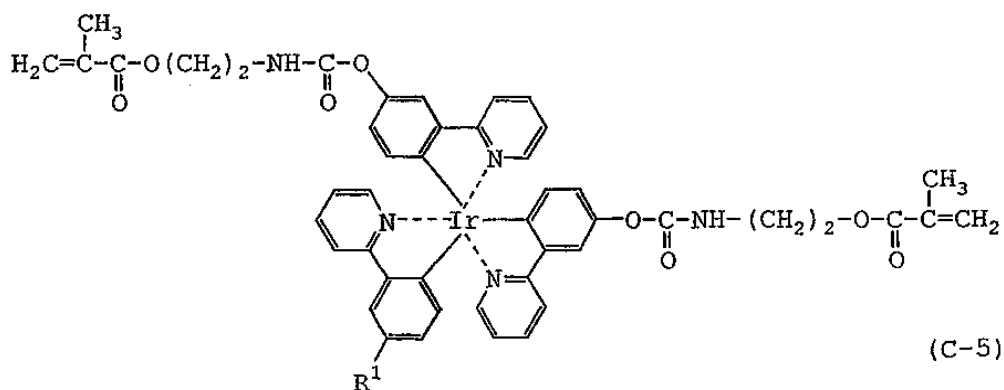


<127>

<128> (식중, R¹은 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<129> [C25] [C24]에 있어서, 상기 일반식(C-4)에 있어서의 R¹은 수소원자인 폴리머.

<130> [C26] 일반식(C-5)으로 표시되는 중합성 화합물을 중합함으로써 얻어진 폴리머.



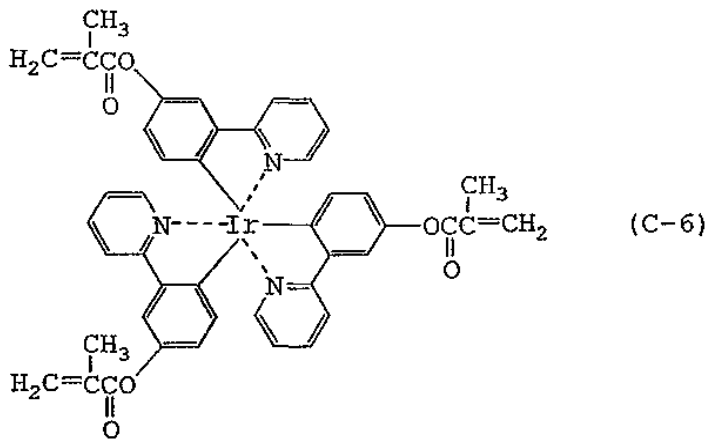
<131>

<132> (식중, R¹은 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<133> [C27] [C26]에 있어서, 상기 일반식(C-5)에 있어서의 R¹은 수소원자인 폴리머.

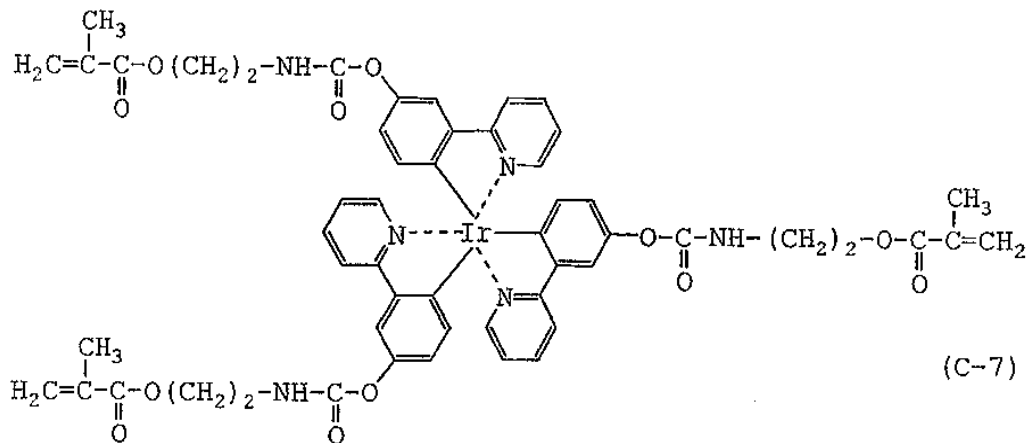
<134> [C28] [C17]에 있어서, 상기 일반식(C-1)에 있어서의 A^C, B^C 및 C^C 모두는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트 기를 갖는 치환기인 폴리머.

<135> [C29] 일반식(C-6)으로 표시되는 중합성 화합물을 중합함으로써 얻어진 폴리머.



<136>

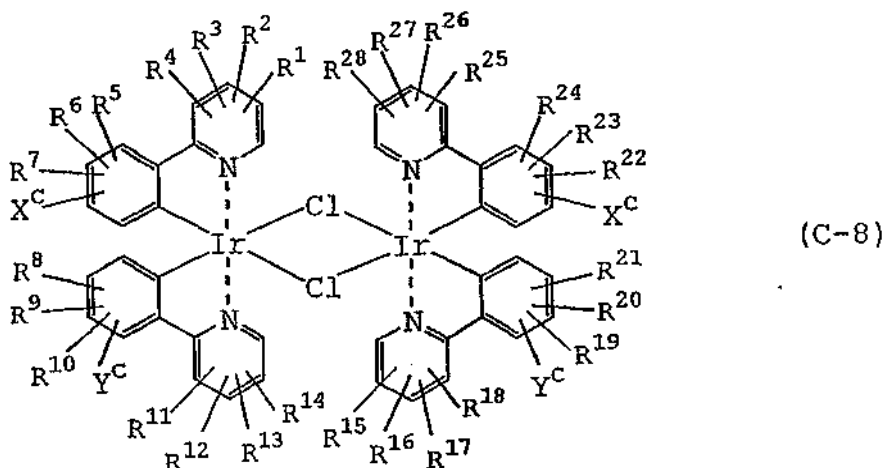
<137> [C30] 일반식(C-7)으로 표시되는 중합성 화합물을 중합함으로써 얻어진 폴리머.



<138>

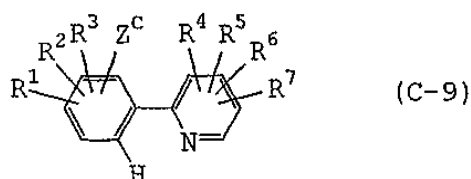
<139> [C31] 일반식(C-1)~(C-7) 중 어느 하나로 표시되는 중합성 화합물로부터 유도된 1개 이상의 모노머 단위를 함유하는 코폴리머.

<140> [C32] 일반식(C-8)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 일반식(C-9)으로 표시되는 페닐피리딘 유도체를 반응시킨 후, 그 반응생성물의 반응성 치환기와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 단핵성 이리듐 착체를 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.



<141>

<142> (식중, X^C 및 Y^C 는 독립적으로 반응성 치환기, 또는 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; $R^1 \sim R^{28}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



<143>

<144> (식중, Z^C 는 반응성 치환기, 또는 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; $R^1 \sim R^7$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고, 단 일반식(C-8)에 있어서의 X^C 및 Y^C , 일반식(C-9)에 있어서의 Z^C 중 1개 이상은 반응성 치환기이다)

<145> [C33] [C32]에 있어서, 상기 일반식(C-8)에 있어서의 X^C 및 Y^C 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고, 상기 일반식(C-9)에 있어서의 Z^C 는 반응성 치환기를 나타내는 단핵성 이리듬 착체를 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<146> [C34] [C33]에 있어서, 상기 일반식(C-9)에 있어서의 Z^C 는 히드록시기를 나타내는 단핵성 이리듬 착체를 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<147> [C35] [C34]에 있어서, 상기 중합성 관능기를 갖는 화합물은 산할로젠화물인 단핵성 이리듬 착체를 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<148> [C36] [C34]에 있어서, 상기 중합성 관능기를 갖는 화합물은 이소시아네이트 화합물인 단핵성 이리듬 착체를 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

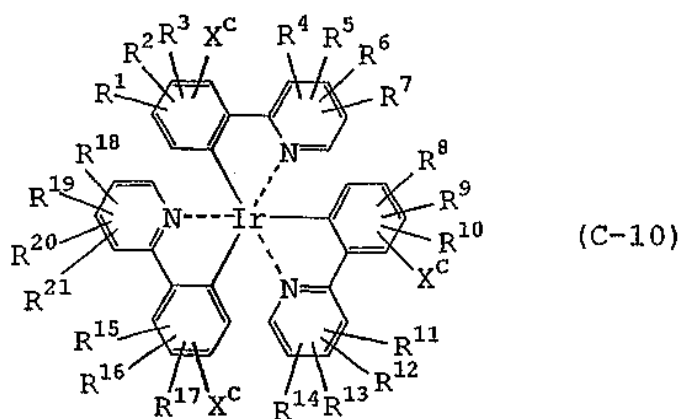
<149> [C37] [C32]에 있어서, 상기 일반식(C-8)에 있어서의 X^C 및 Y^C 는 독립적으로 반응성 치환기를 나타내고, 상기 일반식(C-9)에 있어서의 Z^C 는 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내는 단핵성 이리듬 착체를 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<150> [C38] [C37]에 있어서, 상기 일반식(C-9)에 있어서의 Z^C 는 히드록시기를 나타내는 단핵성 이리듬 착체를 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<151> [C39] [C38]에 있어서, 상기 중합성 관능기를 갖는 화합물은 산할로젠화물인 단핵성 이리듬 착체를 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<152> [C40] [C37]에 있어서, 상기 중합성 관능기를 갖는 화합물은 이소시아네이트 화합물인 단핵성 이리듬 착체를 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<153> [C41] 일반식(C-10)으로 표시되는 이리듬 착체와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 소정 몰비로 반응시키는 단계, 및 필요에 따라, 얻어진 생성물의 미반응 반응성 치환기와 비중합성 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.



<154>

<155> (식중, X^c 는 반응성 치환기를 나타내고; R^1 ~ R^{21} 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<156> [C42] [C41]에 있어서, 상기 일반식(C-10)으로 표시되는 이리듐 착체와 중합성 관능기를 갖는 화합물의 몰비는 1:(0.5~1.5)인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<157> [C43] [C42]에 있어서, 상기 일반식(C-10)에 있어서의 반응성 치환기는 히드록시기인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<158> [C44] [C43]에 있어서, 상기 중합성 관능기를 갖는 화합물은 산할로겐화물인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<159> [C45] [C43]에 있어서, 상기 중합성 관능기를 갖는 화합물은 이소시아네이트 화합물인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<160> [C46] [C41]에 있어서, 상기 일반식(C-10)으로 표시되는 이리듐 착체와 중합성 관능기를 갖는 화합물의 몰비는 1:(1.5~2.5)인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<161> [C47] [C46]에 있어서, 상기 일반식(C-10)에 있어서의 반응성 치환기는 히드록시기인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<162> [C48] [C47]에 있어서, 상기 중합성 관능기를 갖는 화합물은 산할로겐화물인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<163> [C49] [C47]에 있어서, 상기 중합성 관능기를 갖는 화합물은 이소시아네이트 화합물인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

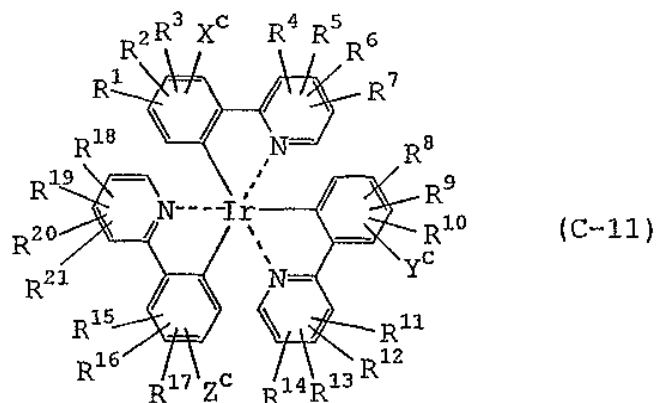
<164> [C50] [C41]에 있어서, 상기 일반식(C-10)으로 표시되는 이리듐 착체와 중합성 관능기를 갖는 화합물의 몰비는 1:(2.5 이상)인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<165> [C51] [C50]에 있어서, 상기 일반식(C-10)에 있어서의 반응성 치환기는 히드록시기인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<166> [C52] [C51]에 있어서, 상기 중합성 관능기를 갖는 화합물은 산할로겐화물인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<167> [C53] [C51]에 있어서, 상기 중합성 관능기를 갖는 화합물은 이소시아네이트 화합물인 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<168> [C54] 일반식(C-11)으로 표시되는 화합물.

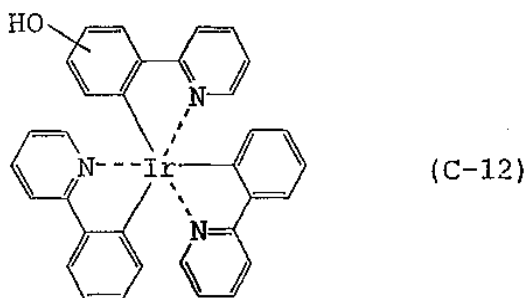


<169>

<170> (식중, X^C , Y^C 및 Z^C 중 1개 이상은 히드록시기를 나타내고, 나머지 X^C , Y^C 및 Z^C 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; R^1 ~ R^{21} 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<171> [C55] [C54]에 있어서, 상기 일반식(C-11)에 있어서의 X^C , Y^C 및 Z^C 중 1개는 히드록시기인 화합물.

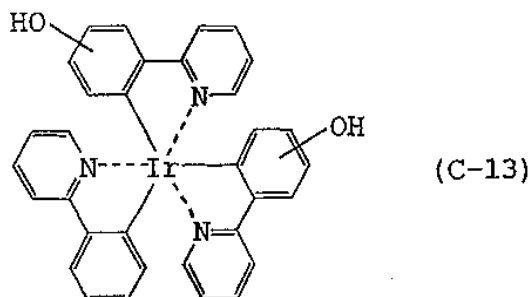
<172> [C56] 일반식(C-12)으로 표시되는 화합물.



<173>

<174> [C57] [C54]에 있어서, 일반식(C-11)에 있어서의 X^C , Y^C 및 Z^C 중 2개는 히드록시기인 화합물.

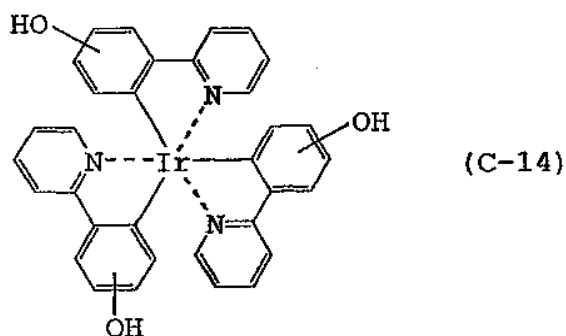
<175> [C58] 일반식(C-13)으로 표시되는 화합물.



<176>

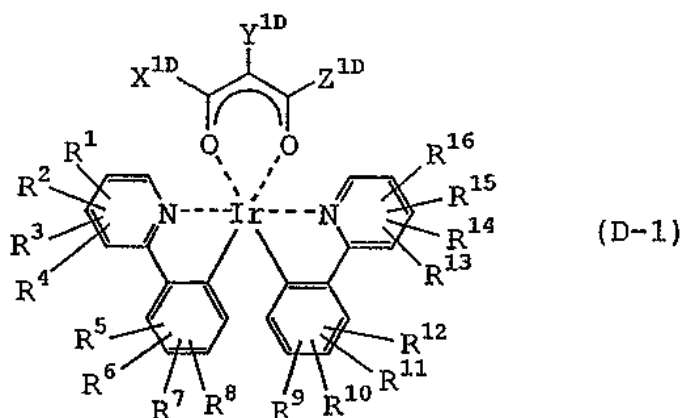
<177> [C59] [C54]에 있어서, 일반식(C-11)에 있어서의 X^C , Y^C 및 Z^C 모두는 히드록시기인 화합물.

<178> [C60] 일반식(C-14)으로 표시되는 화합물.



<179>

<180> [D1] 일반식(D-1)으로 표시되는 중합성 화합물.

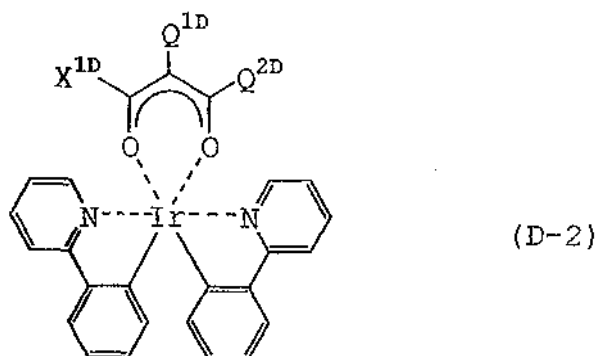


<181>

<182> (식중, X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 는 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; R^1 ~ R^{16} 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<183> [D2] [D1]에 있어서, 상기 일반식(D-1)에 있어서의 X^{1D} 또는 Z^{1D} 는 중합성 관능기를 갖는 치환기인 중합성 화합물.

<184> [D3] 일반식(D-2)으로 표시되는 중합성 화합물.

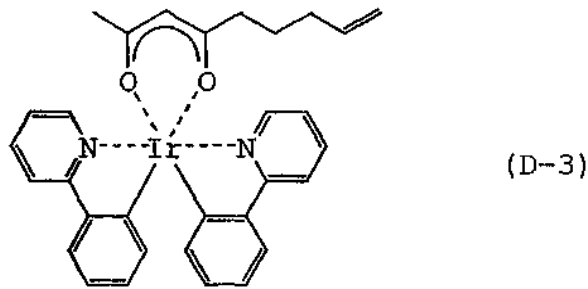


<185>

<186> (식중, X^{1D} 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, Q^{1D} 및 Q^{2D} 는 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<187> [D4] [D1]~[D3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합성 관능기는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기인 중합성 화합물.

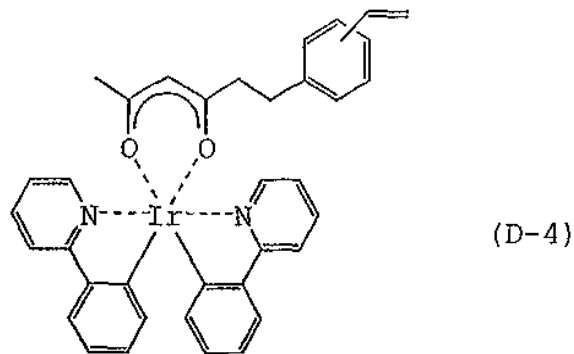
<188> [D5] 일반식(D-3)으로 표시되는 중합성 화합물.



<189>

<190> [D6] [D1]~[D3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합성 관능기는 스티릴기인 중합성 화합물.

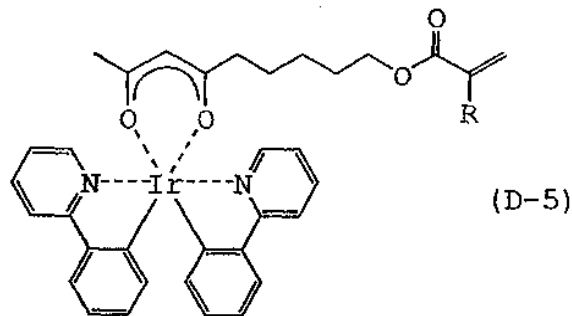
<191> [D7] 일반식(D-4)으로 표시되는 중합성 화합물.



<192>

<193> [D8] [D1]~[D3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합성 관능기는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기인 중합성 화합물.

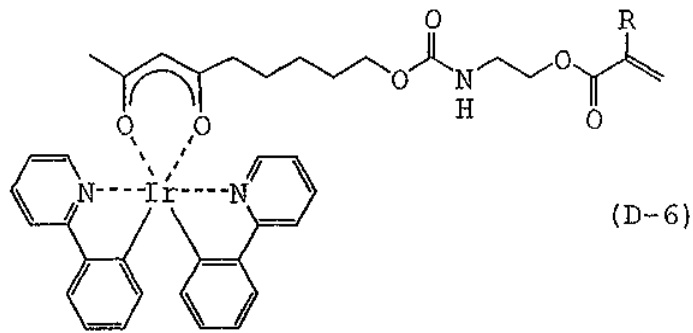
<194> [D9] 일반식(D-5)으로 표시되는 중합성 화합물.



<195>

<196> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

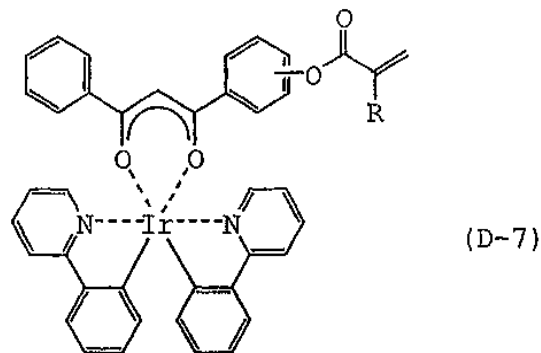
<197> [D10] 일반식(D-6)으로 표시되는 중합성 화합물.



<198>

<199> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

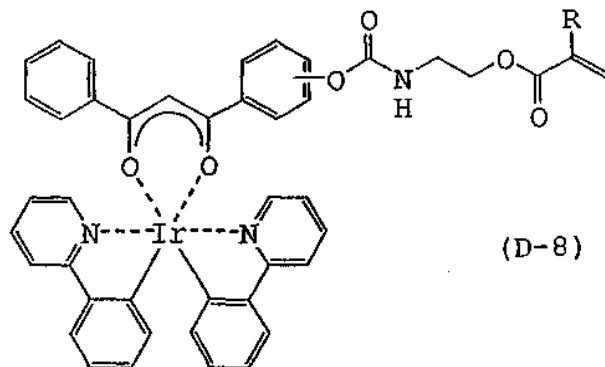
<200> [D11] 일반식(D-7)으로 표시되는 중합성 화합물.



<201>

<202> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

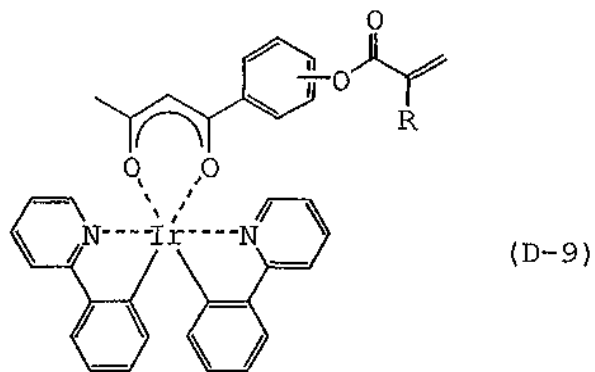
<203> [D12] 일반식(D-8)으로 표시되는 중합성 화합물.



<204>

<205> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

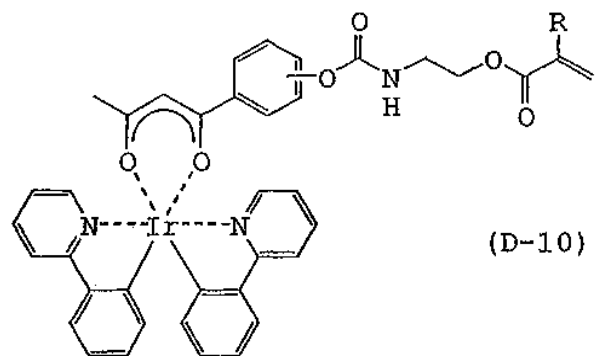
<206> [D13] 일반식(D-9)으로 표시되는 중합성 화합물.



<207>

<208> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

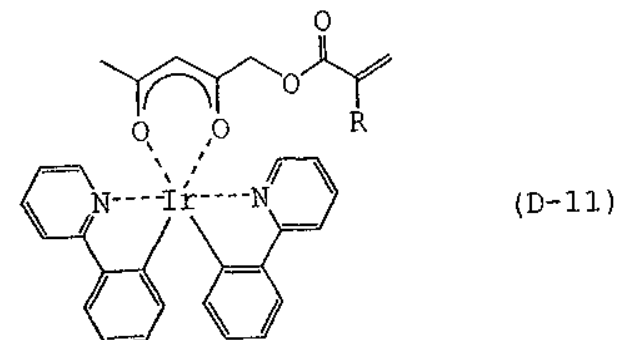
<209> [D14] 일반식(D-10)으로 표시되는 중합성 화합물.



<210>

<211> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

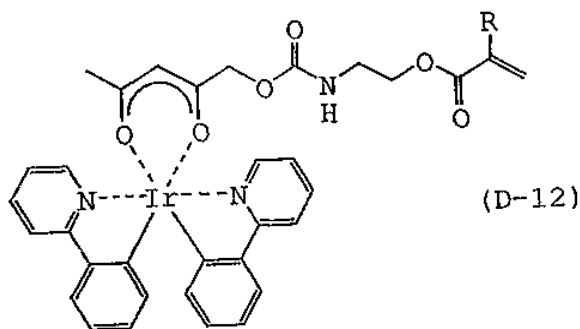
<212> [D15] 일반식(D-11)으로 표시되는 중합성 화합물.



<213>

<214> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

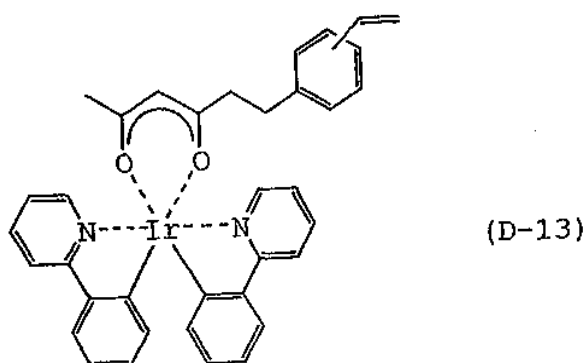
<215> [D16] 일반식(D-12)으로 표시되는 중합성 화합물.



<216>

<217> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

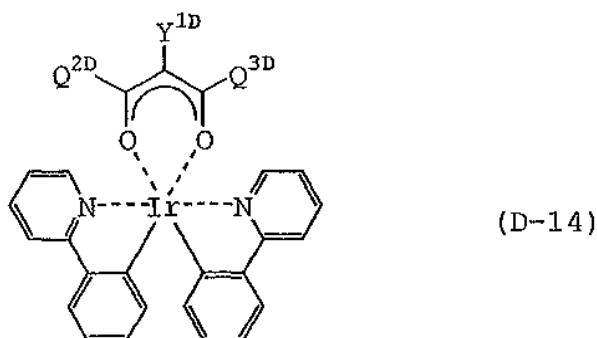
<218> [D17] 일반식(D-13)으로 표시되는 중합성 화합물.



<219>

<220> [D18] [D1]에 있어서, 상기 일반식(D-1)에 있어서의 Y^{1D} 는 중합성 관능기를 갖는 치환기인 중합성 화합물.

<221> [D19] 일반식(D-14)으로 표시되는 중합성 화합물.



<222>

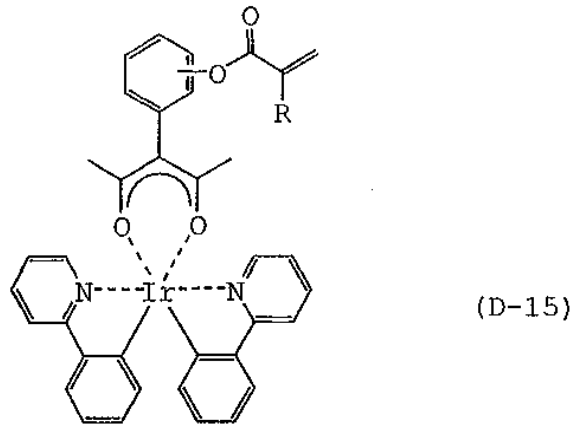
<223> (식중, Y^{1D} 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, Q^{2D} 및 Q^{3D} 는 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<224> [D20] [D18] 또는 [D19]에 있어서, 상기 중합성 관능기는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기인 중합성 화합물.

<225> [D21] [D18] 또는 [D19]에 있어서, 상기 중합성 관능기는 스티릴기인 중합성 화합물.

<226> [D22] [D18] 또는 [D19]에 있어서, 상기 중합성 관능기는 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기인 중합성 화합물.

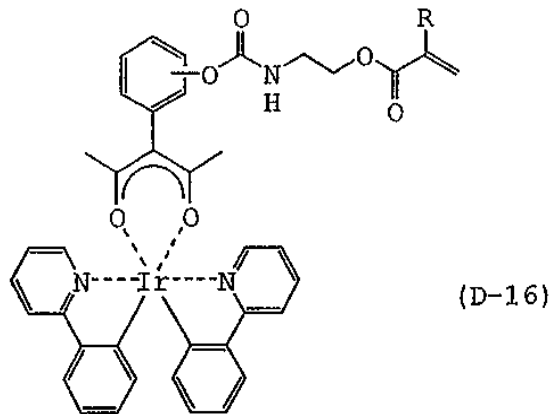
<227> [D23] 일반식(D-15)으로 표시되는 중합성 화합물.



<228>

<229> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

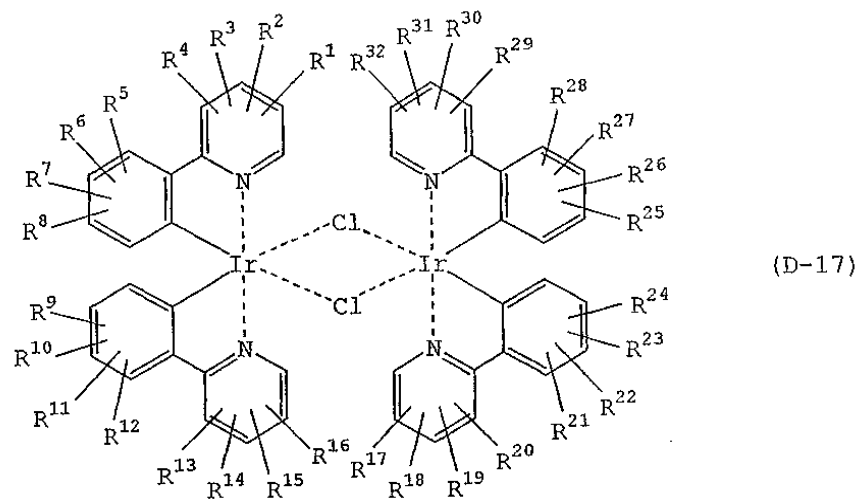
<230> [D24] 일반식(D-16)으로 표시되는 중합성 화합물.



<231>

<232> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

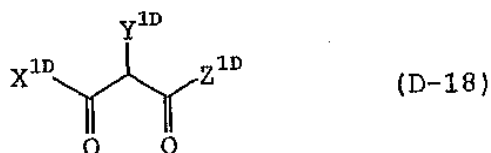
<233> [D25] 하기 일반식(D-17)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 하기 일반식(D-18)으로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.



<234>

<235> (식중, R¹~R³²는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개

이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



<236>

<237>

(식중, X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 는 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<238>

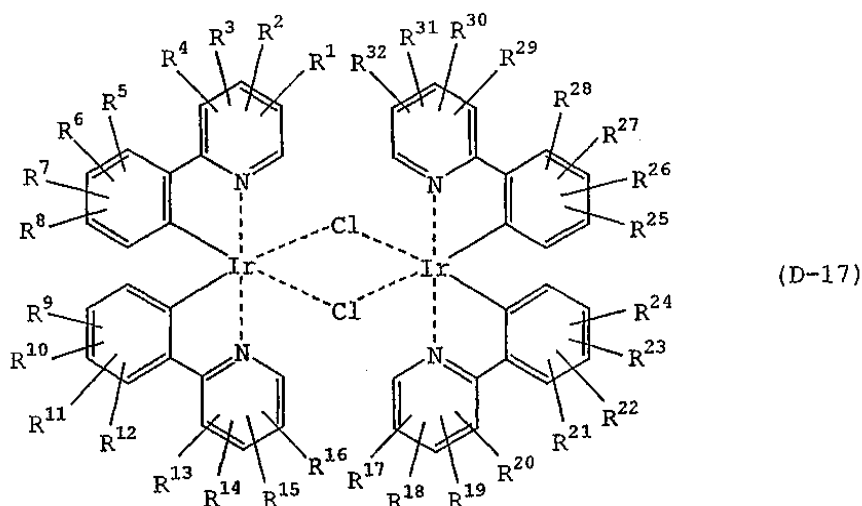
[D26] [D25]에 있어서, 상기 일반식(D-18)에 있어서의 X^{1D} 또는 Z^{1D} 는 중합성 관능기를 갖는 치환기인 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<239>

[D27] [D25]에 있어서, 상기 일반식(D-18)에 있어서의 Y^{1D} 는 중합성 관능기를 갖는 치환기인 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<240>

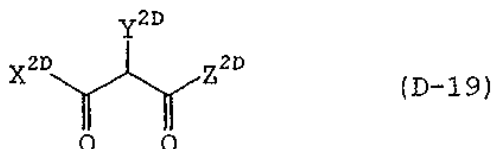
[D28] 하기 일반식(D-17)으로 표시되는 이핵성 이리듬 착체와 하기 일반식(D-19)으로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시킨 후, 얻어진 단핵성 이리듬 착체의 반응성 치환기와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.



<241>

<242>

(식중, $R^1 \sim R^{32}$ 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



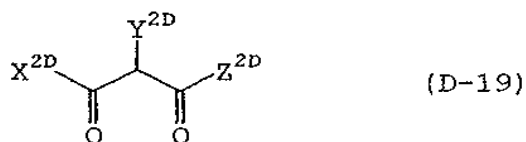
<243>

<244>

(식중, X^{2D} , Y^{2D} 및 Z^{2D} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{2D} , Y^{2D} 및 Z^{2D} 는 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<245>

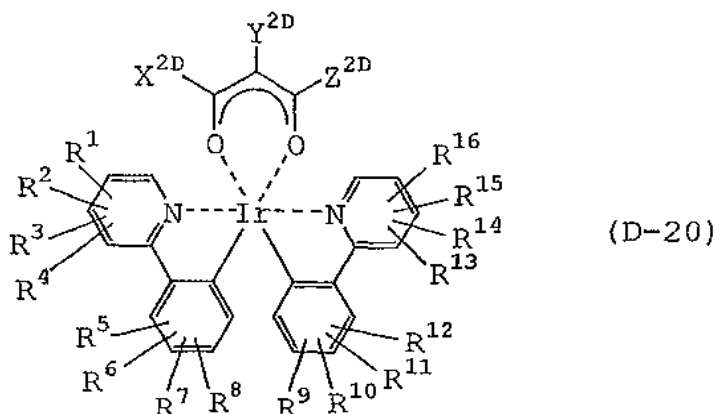
[D29] [D28]에 있어서, 상기 일반식(D-19)에 있어서의 X^{2D} 또는 Z^{2D} 는 히드록시기를 갖는 치환기인 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.



<246>

<247> [D30] [D28]에 있어서, 상기 일반식(D-19)에 있어서의 Y^{2D} 는 히드록시기를 갖는 치환기인 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<248> [D31] 일반식(D-20)으로 표시되는 화합물.

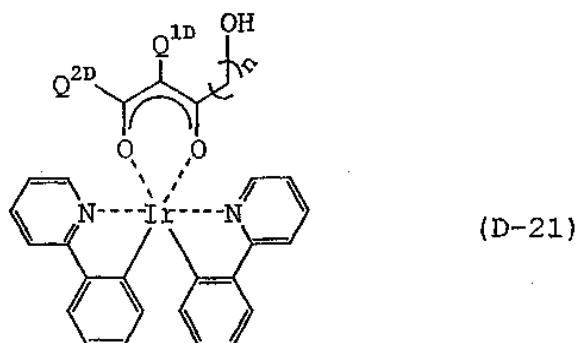


<249>

<250> (식중, X^{2D} , Y^{2D} 및 Z^{2D} 중 1개 이상은 히드록시기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{2D} , Y^{2D} 및 Z^{2D} 는 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; $R^1 \sim R^{16}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<251> [D32] [D31]에 있어서, 상기 일반식(D-20)에 있어서의 X^{2D} 또는 Z^{2D} 는 히드록시기를 갖는 치환기인 화합물.

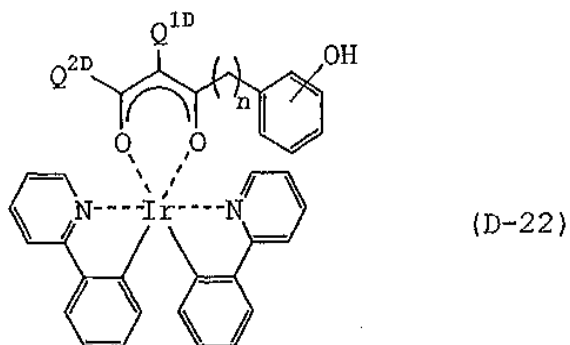
<252> [D33] 일반식(D-21)으로 표시되는 화합물.



<253>

<254> (식중, n은 0 또는 1~20의 정수이고, Q^{1D} 및 Q^{2D} 는 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<255> [D34] 일반식(D-22)으로 표시되는 화합물.

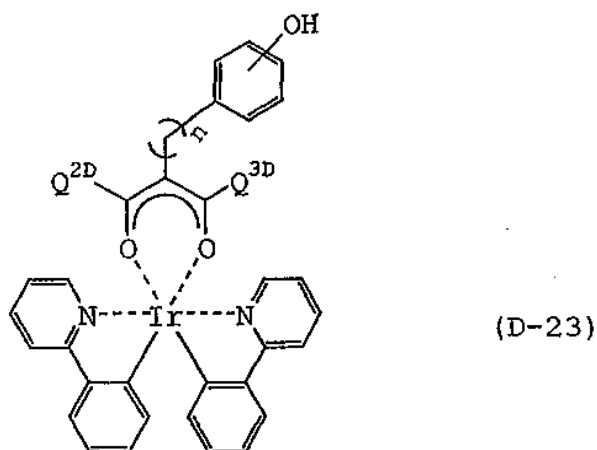


<256>

<257> (식중, n은 0 또는 1~20의 정수이고, Q^{1D} 및 Q^{2D} 는 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<258> [D35] [D31]에 있어서, 상기 일반식(D-20)에 있어서의 Y^{2D} 는 히드록시기를 갖는 치환기인 화합물.

<259> [D36] 일반식(D-23)으로 표시되는 화합물.



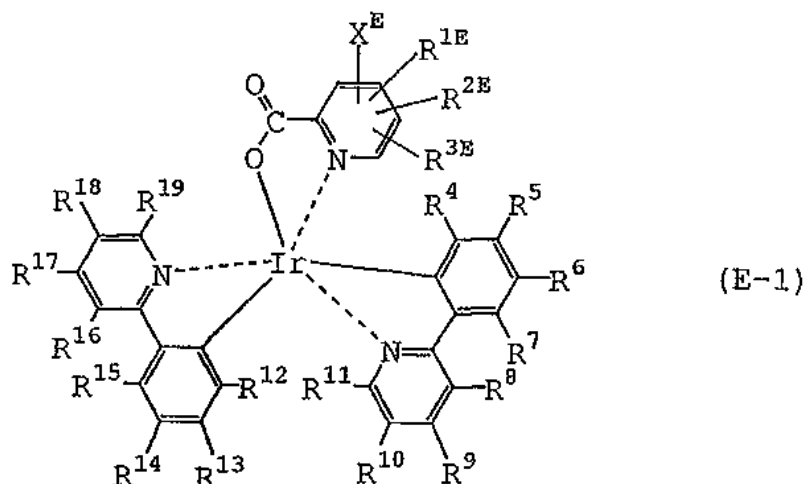
<260>

<261> (식중, n은 0 또는 1~20의 정수이고, Q^{2D} 및 Q^{3D} 는 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<262> [D37] 상기 [D1]~[D24] 중 어느 하나에 기재된 중합성 화합물의 폴리머.

<263> [D38] 상기 [D1]~[D24] 중 어느 하나에 기재된 중합성 화합물 중 1개 이상을 함유하는 조성물을 중합함으로써 얻어진 폴리머.

<264> [E1] 일반식(E-1)으로 표시되는 중합성 화합물.

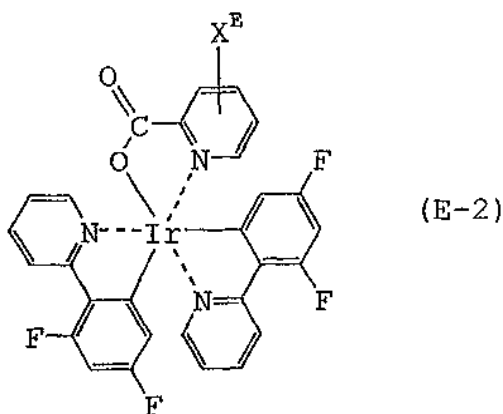


<265>

<266> (식중, X^E 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고; R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; $R^4 \sim R^{19}$ 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<267> [E2] [E1]에 있어서, 상기 일반식(E-1)에 있어서의 X^E 의 중합성 관능기는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기인 중합성 화합물.

<268> [E3] 일반식(E-2)으로 표시되는 중합성 화합물.



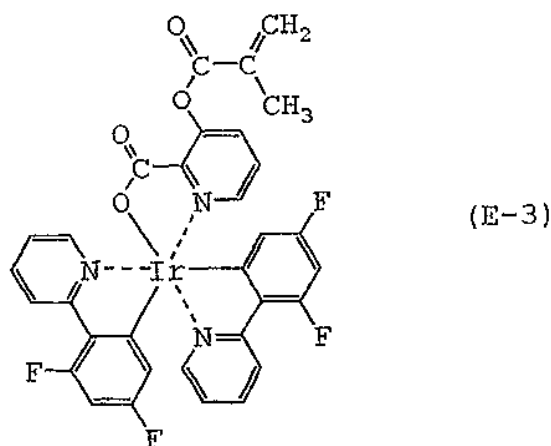
<269>

<270> (식중, X^E 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타낸다)

<271> [E4] [E1]~[E3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합성 관능기는 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일옥시기인 중합성 화합물.

<272> [E5] [E1]~[E3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 일반식(E-1) 또는 (E-2)에 있어서의 X^E 의 중합성 관능기는 메타크릴로일옥시기인 중합성 화합물.

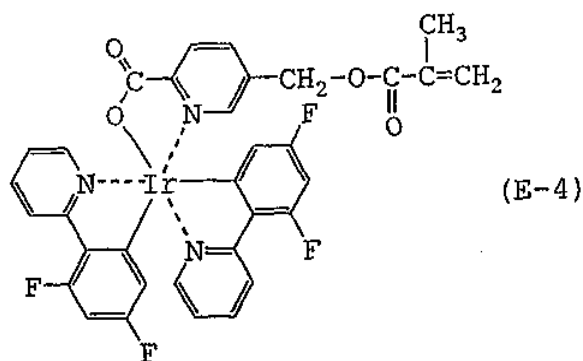
<273> [E6] 일반식(E-3)으로 표시되는 중합성 화합물.



<274>

<275> [E7] [E1]~[E3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 일반식(E-1) 또는 (E-2)에 있어서의 X^E 의 중합성 관능기는 메타크릴로일옥시메틸기인 중합성 화합물.

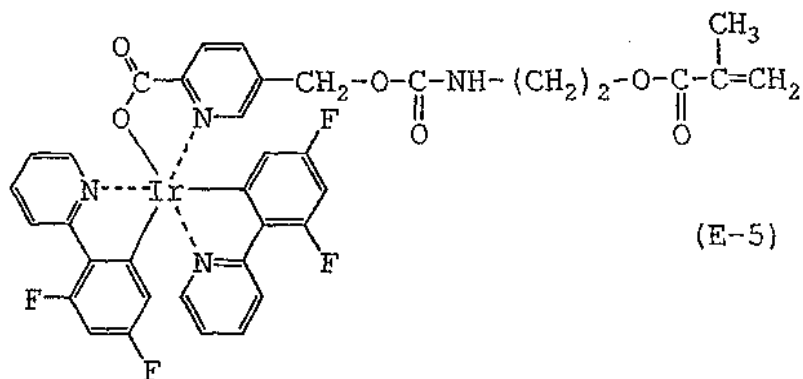
<276> [E8] 일반식(E-4)으로 표시되는 중합성 화합물.



<277>

<278> [E9] [E1]~[E3] 중 어느 하나에 있어서, 일반식(E-1) 또는 (E-2)에 있어서의 X^E 의 중합성 관능기는 메타크릴로일옥시에틸-카르바모일옥시메틸기인 중합성 화합물.

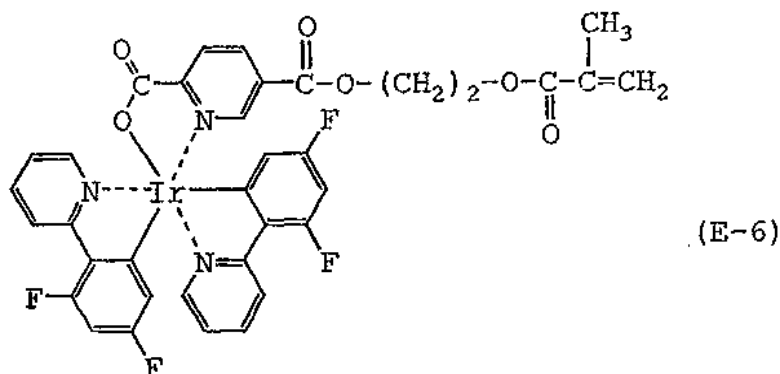
<279> [E10] 일반식(E-5)으로 표시되는 중합성 화합물.



<280>

<281> [E11] [E1]~[E3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 일반식(E-1) 또는 (E-2)에 있어서의 X^E 의 중합성 관능기는 메타크릴로일옥시에틸옥시카보닐기인 중합성 화합물.

<282> [E12] 일반식(E-6)으로 표시되는 중합성 화합물.

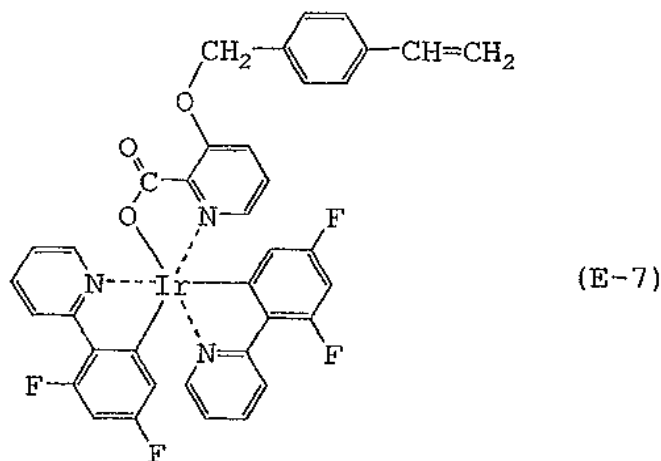


<283>

<284> [E13] [E1]~[E3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합성 관능기는 스티릴기인 중합성 화합물.

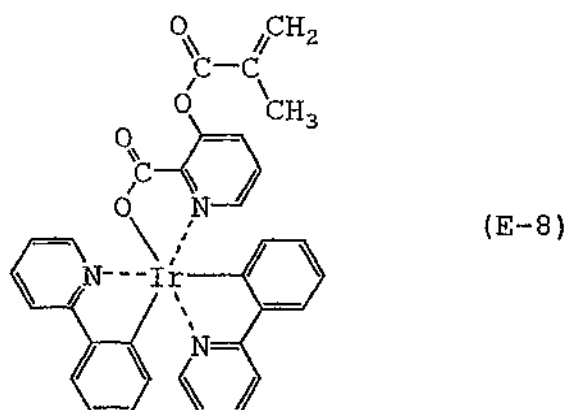
<285> [E14] [E1]~[E3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 일반식(E-1) 또는 (E-2)에 있어서의 X^E 의 중합성 관능기는 비닐벤질옥시기인 중합성 화합물.

<286> [E15] 일반식(E-7)으로 표시되는 중합성 화합물.



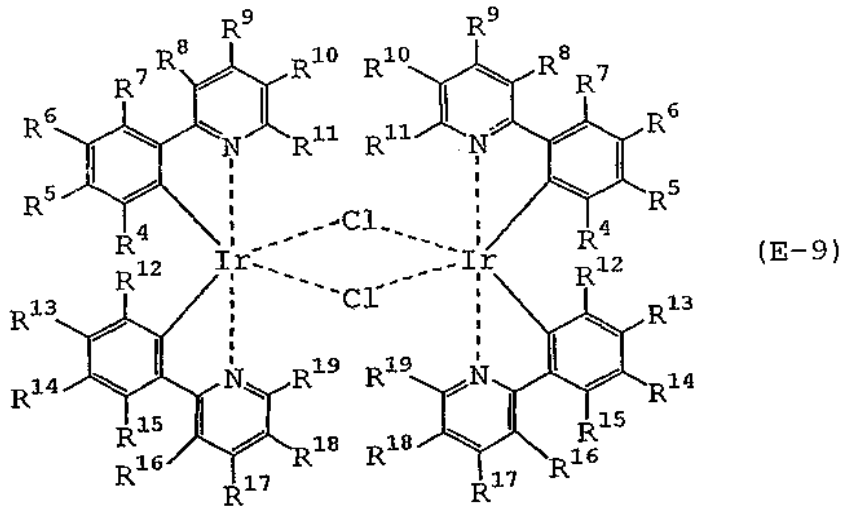
<287>

<288> [E16] 일반식(E-8)으로 표시되는 중합성 화합물.

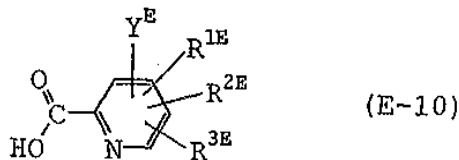


<289>

<290> [E17] 하기 일반식(E-9)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 하기 일반식(E-10)으로 표시되는 피콜린산 유도체를 반응시킨 후, 얻어진 반응생성물과, 중합성 관능기 및 하기 일반식(E-10)으로 표시되는 화합물로부터 유도된 반응성 치환기 Y^E 와 반응하여 결합할 수 있는 관능기를 모두 갖는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.



(식중, $R^4 \sim R^{19}$ 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



(식중, Y^E 는 반응성 치환기를 나타내고; R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

[E18] [E17]에 있어서, 상기 일반식(E-10)에 있어서의 Y^E 는 활성수소를 갖는 기인 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

[E19] [E17]에 있어서, 상기 일반식(E-10)에 있어서의 Y^E 는 히드록시기 또는 히드록시메틸기인 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

[E20] [E19]에 있어서, 상기 중합성 관능기 및 반응성 치환기 Y^E 와 반응하여 결합할 수 있는 관능기를 모두 갖는 화합물은 중합성 관능기를 갖는 산염화물 화합물인 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

[E21] [E19]에 있어서, 상기 중합성 관능기 및 반응성 치환기 Y^E 와 반응하여 결합할 수 있는 관능기를 모두 갖는 화합물은 중합성 관능기를 갖는 알칼리할로겐화물 화합물인 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

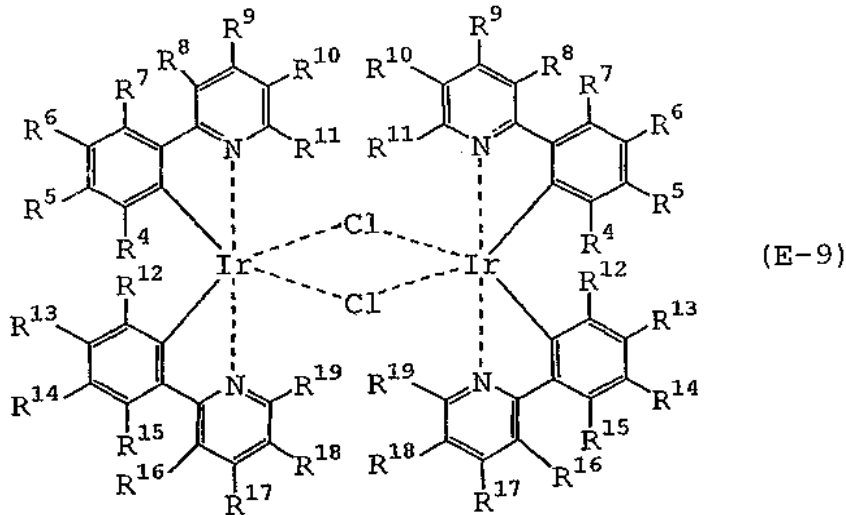
[E22] [E18] 또는 [E19]에 있어서, 상기 중합성 관능기 및 반응성 치환기 Y^E 와 반응하여 결합할 수 있는 관능기를 모두 갖는 화합물은 중합성 관능기를 갖는 이소시아네이트 화합물인 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

[E23] [E17]에 있어서, 상기 일반식(E-10)에 있어서의 Y^E 는 카르복실기인 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

[E24] [E23]에 있어서, 상기 중합성 관능기 및 반응성 치환기 Y^E 와 반응하여 결합할 수 있는 관능기를 모두 갖는 화합물은 중합성 관능기와 히드록시기를 갖는 화합물인 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

[E25] 하기 일반식(E-9)으로 표시되는 이핵성 이리듬 착체와 하기 일반식(E-11)으로 표시되는 피콜린산 유도체

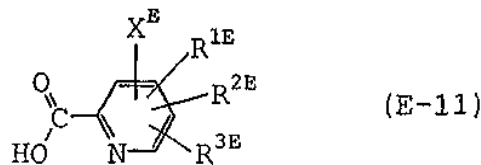
를 반응시키는 단계를 포함하는 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.



<303>

<304>

(식중, $R^4 \sim R^{19}$ 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



<305>

<306>

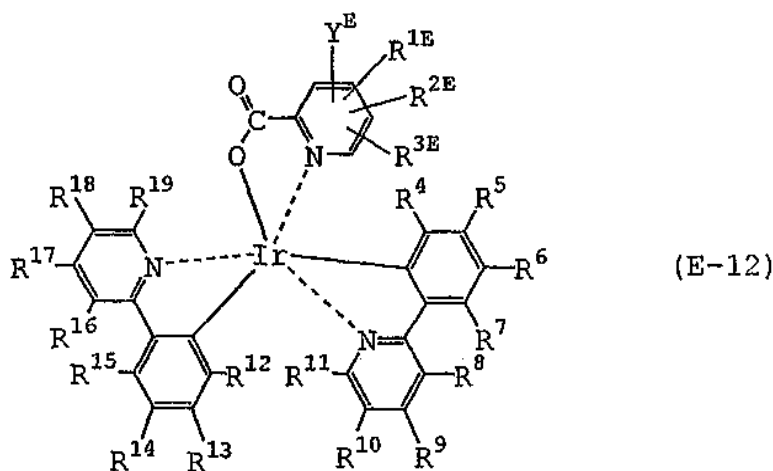
(식중, X^E 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고; R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<307>

[E26] [E25]에 있어서, 상기 일반식(E-11)에 있어서의 X^E 는 메타크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시메틸기, 메타크릴로일옥시에틸카르바모일옥시메틸기, 메타크릴로일옥시에틸옥시카보닐기 및 비닐벤질옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<308>

[E27] 일반식(E-12)으로 표시되는 화합물.



<309>

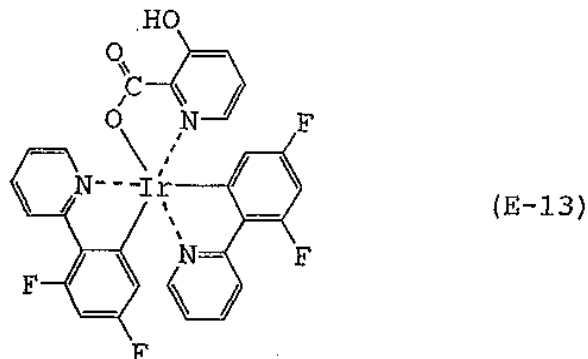
<310>

(식중, Y^E 는 반응성 치환기를 나타내고; R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고, $R^4 \sim R^{19}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로

겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

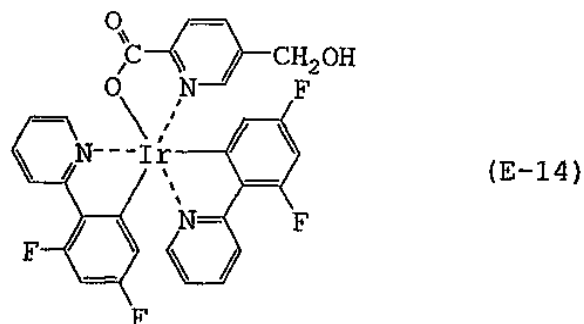
<311> [E28] [E27]에 있어서, 상기 일반식(E-12)에 있어서의 Y^F 는 히드록시기인 화합물.

<312> [E29] 일반식(E-13)으로 표시되는 화합물.



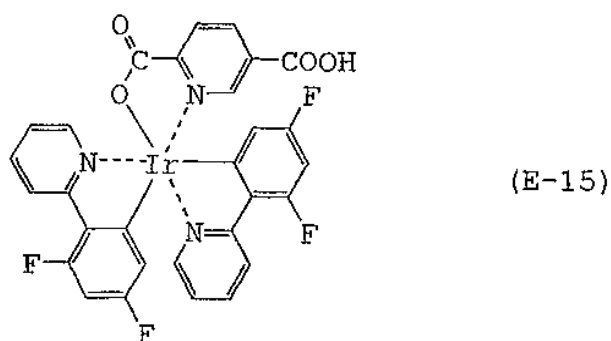
<313>

<314> [E30] 일반식(E-14)으로 표시되는 화합물.



<315>

<316> [E31] 일반식(E-15)으로 표시되는 화합물.



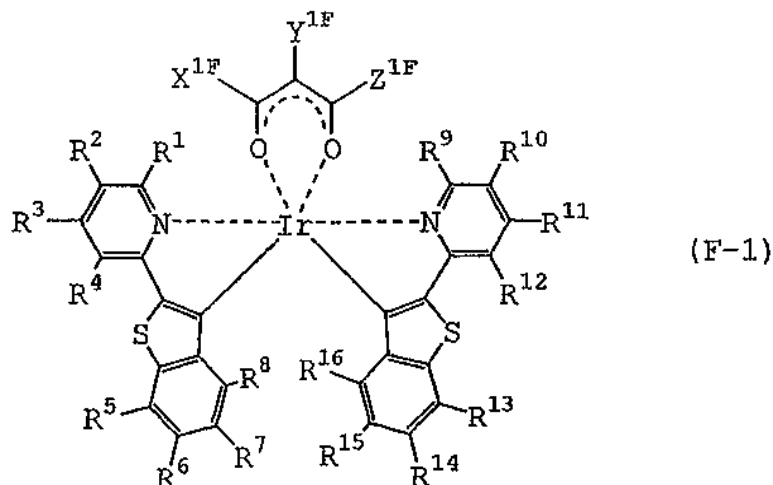
<317>

<318> [E32] [E1]~[E16] 중 어느 하나에 기재된 중합성 화합물을 함유하는 중합성 조성물.

<319> [E33] [E1]~[E16] 중 어느 하나에 기재된 중합성 화합물의 폴리머.

<320> [E34] [E32]에 기재된 중합성 조성물을 중합함으로써 얻어진 폴리머.

<321> [F1] 일반식(F-1)으로 표시되는 중합성 화합물.

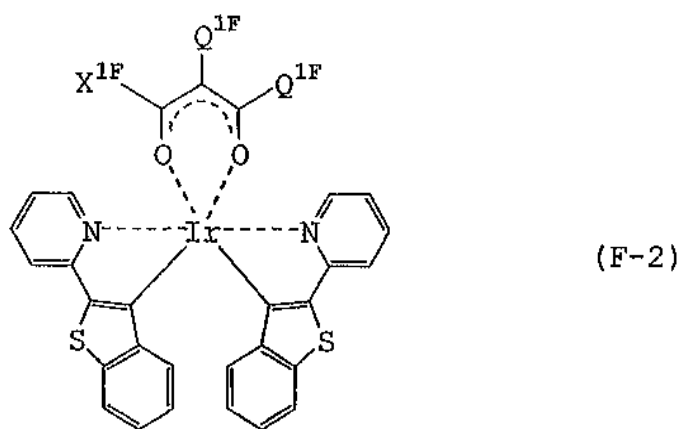


<322>

<323> (식중, X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; $R^1 \sim R^{16}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<324> [F2] [F1]에 있어서, 상기 X^{1F} 및 Z^{1F} 중 하나는 중합성 관능기를 갖는 치환기인 중합성 화합물.

<325> [F3] 일반식(F-2)으로 표시되는 중합성 화합물.

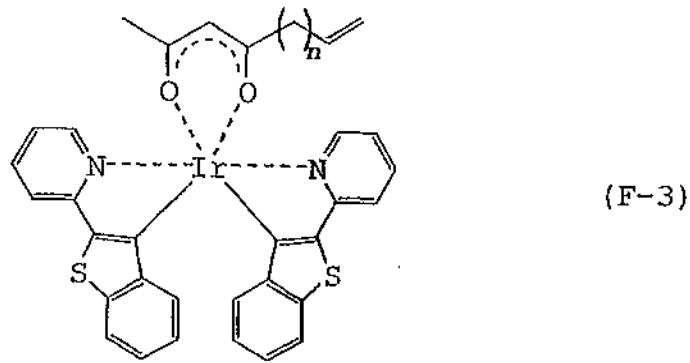


<326>

<327> (식중, X^{1F} 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, Q^{1F} 및 Q^{2F} 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<328> [F4] [F1]~[F3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합성 관능기는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기인 중합성 화합물.

<329> [F5] 일반식(F-3)으로 표시되는 중합성 화합물.

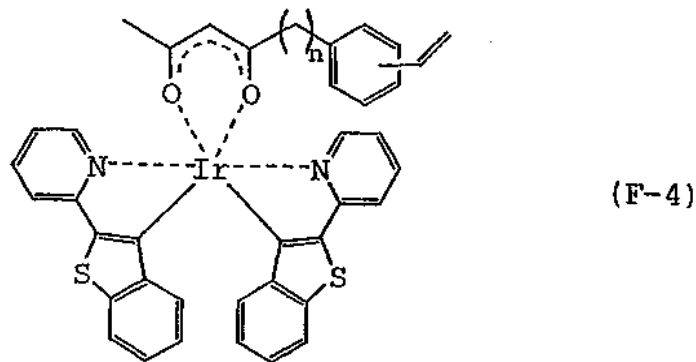


<330>

<331> (식중, n은 0 또는 1~20의 정수이다)

<332> [F6] [F1]~[F3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합성 관능기는 스티릴기인 중합성 화합물.

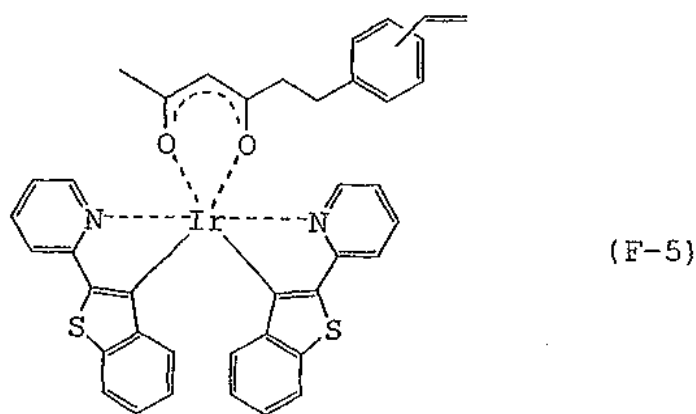
<333> [F7] 일반식(F-4)으로 표시되는 중합성 화합물.



<334>

<335> (식중, n은 0 또는 1~20의 정수이다)

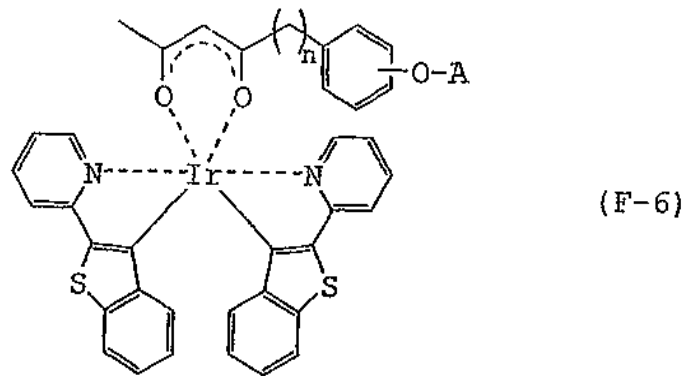
<336> [F8] 일반식(F-5)으로 표시되는 중합성 화합물.



<337>

<338> [F9] [F1]~[F3] 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합성 관능기는 알케노일옥시기인 중합성 화합물.

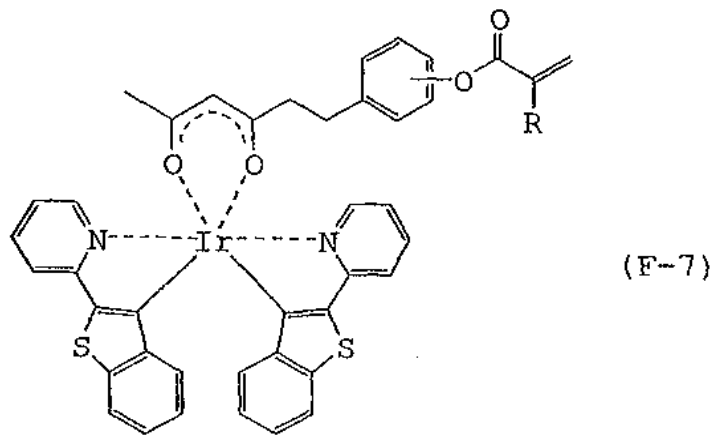
<339> [F10] 일반식(F-6)으로 표시되는 중합성 화합물.



<340>

<341> (식중, n은 0 또는 1~20의 정수이고, A는 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일 옥시기를 갖는 탄소수 3~20개의 유기기를 나타낸다)

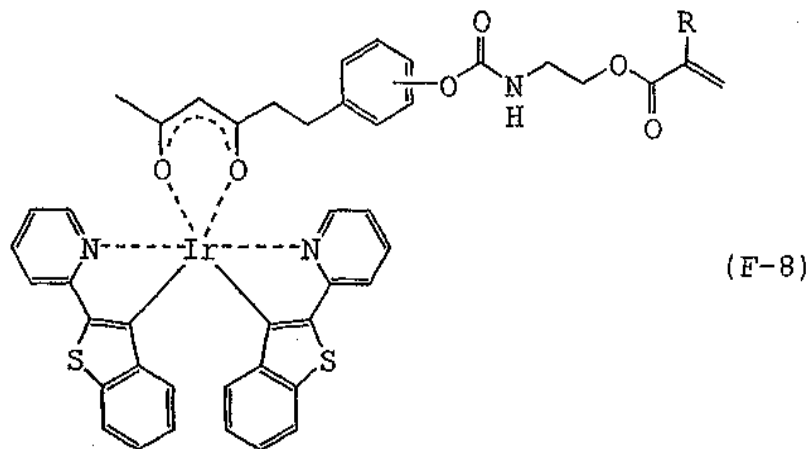
<342> [F11] 일반식(F-7)으로 표시되는 중합성 화합물.



<343>

<344> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

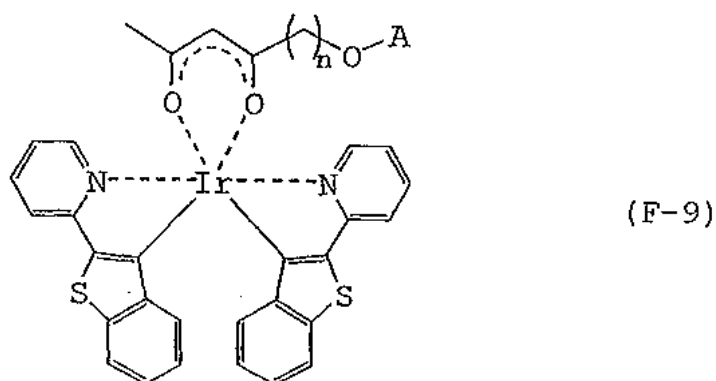
<345> [F12] 일반식(F-8)으로 표시되는 중합성 화합물.



<346>

<347> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

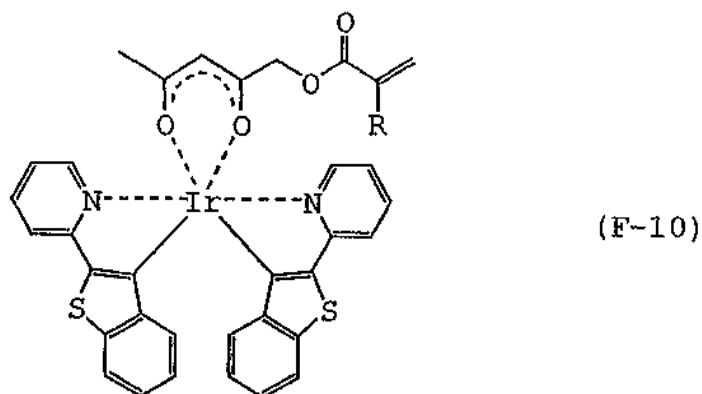
<348> [F13] 일반식(F-9)으로 표시되는 중합성 화합물.



<349>

<350> (식중, n은 0 또는 1~20의 정수이고, A는 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일 옥시기를 갖는 탄소수 3~20개의 유기기를 나타낸다)

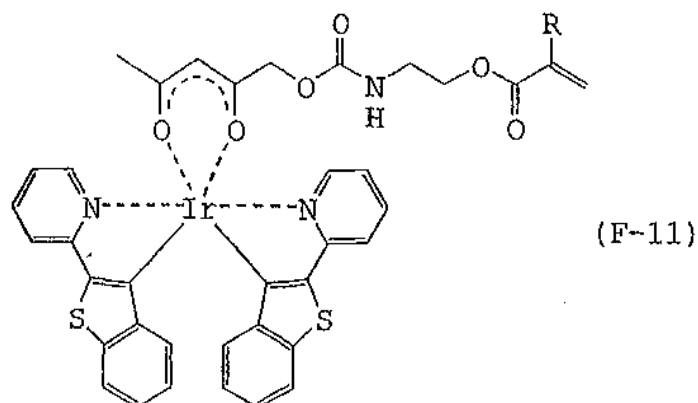
<351> [F14] 일반식(F-10)으로 표시되는 중합성 화합물.



<352>

<353> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

<354> [F15] 일반식(F-11)으로 표시되는 중합성 화합물.

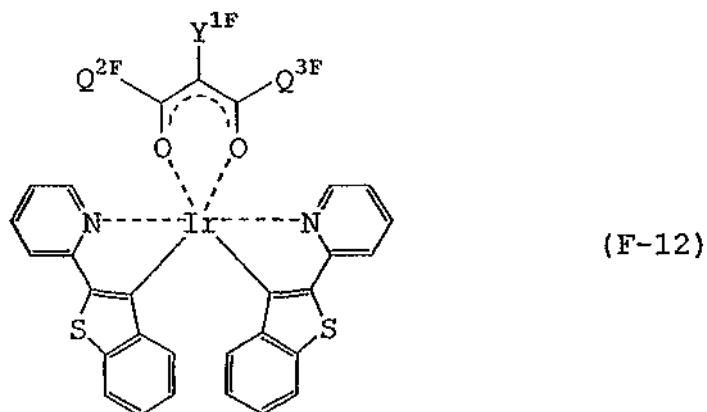


<355>

<356> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

<357> [F16] [F1]에 있어서, 상기 일반식(F-1)에 있어서의 Y^{If} 는 중합성 관능기를 갖는 치환기인 중합성 화합물.

<358> [F17] 일반식(F-12)으로 표시되는 중합성 화합물.



<359>

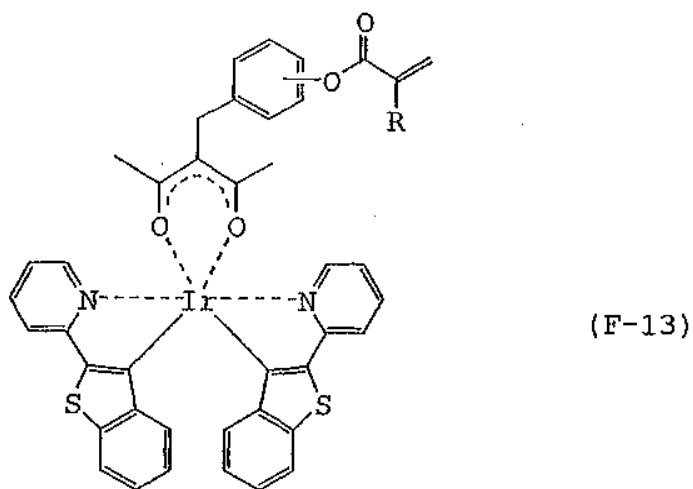
<360> (식중, Y^{1F}는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, Q^{2F} 및 Q^{3F}는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<361> [F18] [F16]~[F17] 중 어느 하나에 있어서, 상기 중합성 관능기는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기인 중합성 화합물.

<362> [F19] [F16] 또는 [F17]에 있어서, 상기 중합성 관능기는 스티릴기인 중합성 화합물.

<363> [F20] [F16] 또는 [F17]에 있어서, 상기 중합성 관능기는 알케노일옥시기인 중합성 화합물.

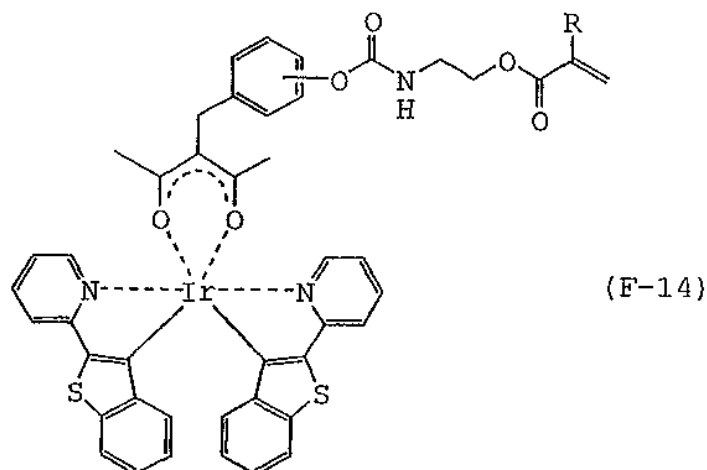
<364> [F21] 일반식(F-13)으로 표시되는 중합성 화합물.



<365>

<366> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

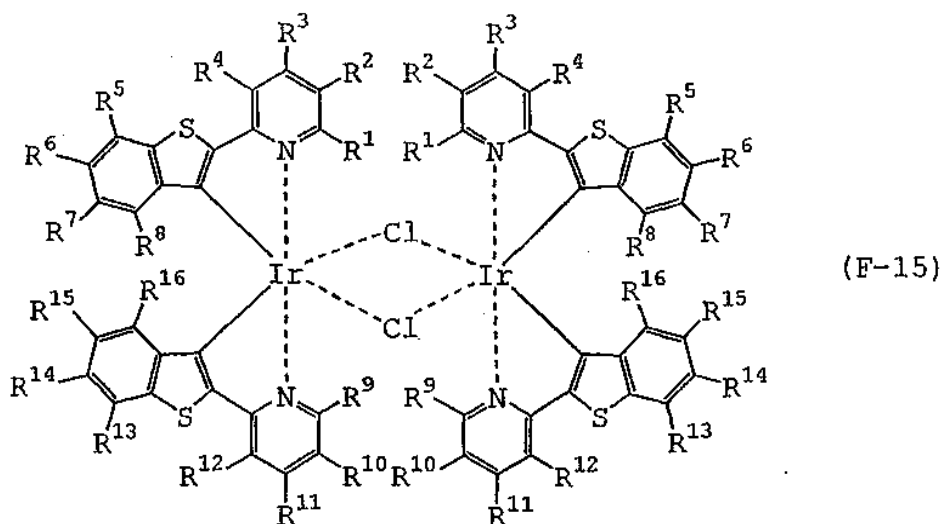
<367> [F22] 일반식(F-14)으로 표시되는 중합성 화합물.



<368>

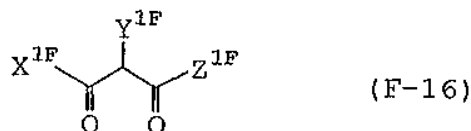
<369> (식중, R은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다)

<370> [F23] 하기 일반식(F-15)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 하기 일반식(F-16)으로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.



<371>

<372> (식중, R¹~R¹⁶은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기, 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



<373>

<374> (식중, X^{1F}, Y^{1F} 및 Z^{1F} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1F}, Y^{1F} 및 Z^{1F}은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

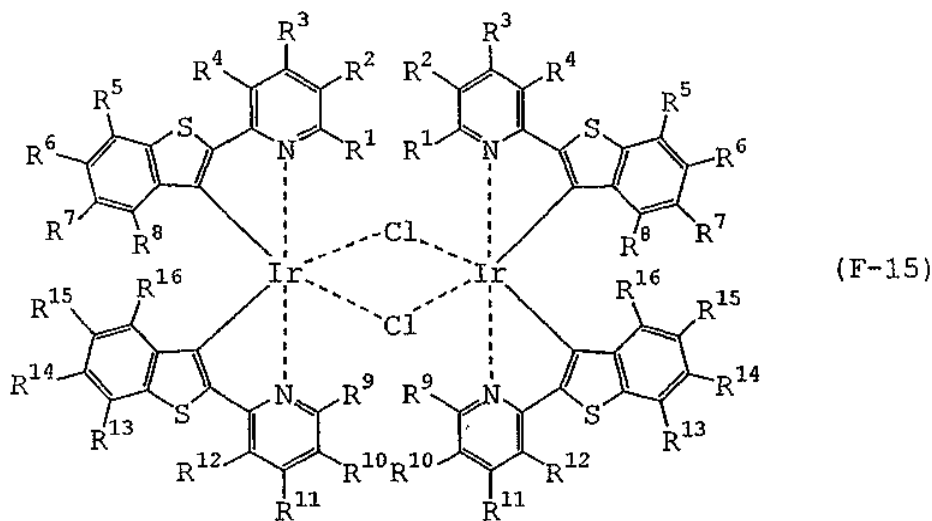
<375> [F24] [F23]에 있어서, 상기 일반식(F-16)에 있어서의 X^{1F} 또는 Z^{1F}는 중합성 관능기를 갖는 치환기인 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<376> [F25] [F23]에 있어서, 상기 일반식(F-16)에 있어서의 Y^{1F}는 중합성 관능기를 갖는 치환기인 단핵성 이리듐 착체

부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<377>

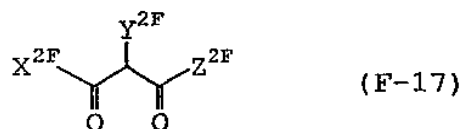
[F26] 하기 일반식(F-15)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 하기 일반식(F-17)으로 표시되는 반응성 치환기를 갖는 화합물을 반응시킨 후, 얻어진 단핵성 이리듐 착체의 반응성 치환기와, 중합성 관능기 및 하기 일반식(F-17)의 화합물로부터 유도된 반응성 관능 치환기(X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 중 1개 이상)와 반응하여 결합할 수 있는 관능기를 모두 갖는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.



<378>

<379>

(식중, $R^1 \sim R^{16}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



<380>

<381>

(식중, X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 중 1개 이상은 반응성 치환기를 나타내고, 나머지 X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<382>

[F27] [F26]에 있어서, 상기 일반식(F-17)에 있어서의 X^E , Y^E 또는 Z^E 는 활성수소를 갖는 치환기인 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

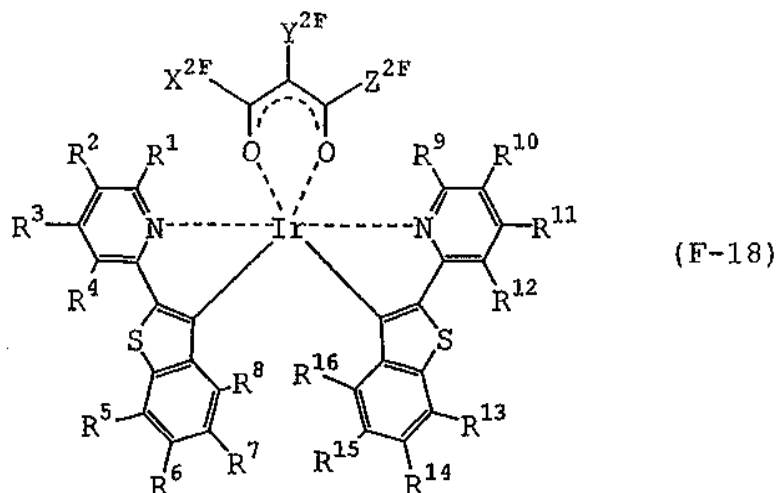
<383>

[F28] [F26]에 있어서, 상기 일반식(F-17)에 있어서의 X^{2F} 또는 Z^{2F} 는 히드록시기를 갖는 치환기인 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<384>

[F29] [F26]에 있어서, 상기 일반식(F-17)에 있어서의 Y^{2F} 는 히드록시기를 갖는 치환기인 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<385> [F30] 일반식(F-18)으로 표시되는 화합물.

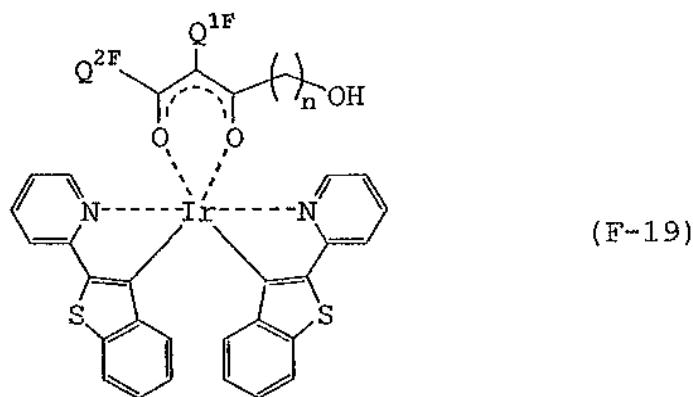


<386>

<387> (식중, X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 중 1개 이상은 히드록시기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; $R^1 \sim R^{16}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<388> [F31] [F30]에 있어서, 상기 일반식(F-18)에 있어서의 X^{2F} 또는 Z^{2F} 는 히드록시기를 갖는 치환기인 화합물.

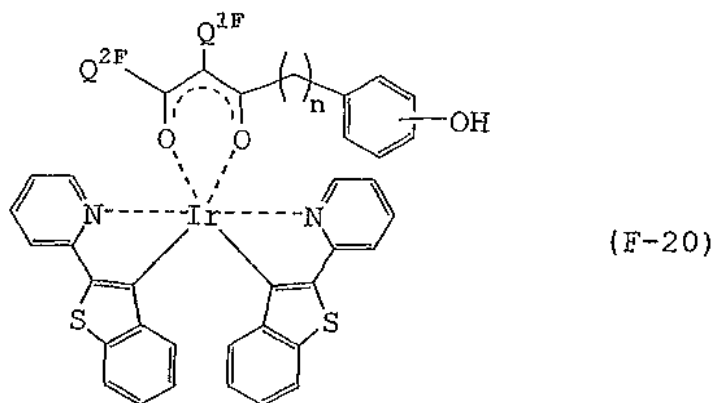
<389> [F32] 일반식(F-19)으로 표시되는 화합물.



<390>

<391> (식중, n은 0 또는 1~20의 정수이고, Q^{1F} 및 Q^{2F} 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<392> [F33] 일반식(F-20)으로 표시되는 화합물.

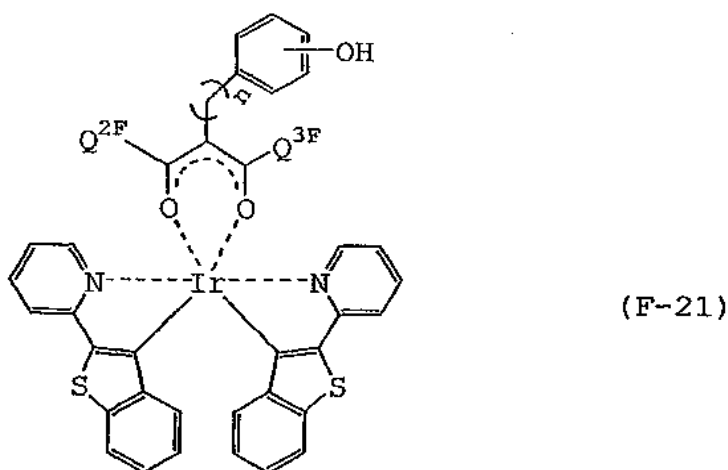


<393>

<394> (식중, n은 0 또는 1~20의 정수이고, Q^{1F} 및 Q^{2F} 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<395> [F34] [E30]에 있어서, 상기 일반식(E-18)에 있어서의 Y^{2F} 는 히드록시기를 갖는 치환기인 화합물.

<396> [F35] 일반식(F-21)으로 표시되는 화합물.



<397>

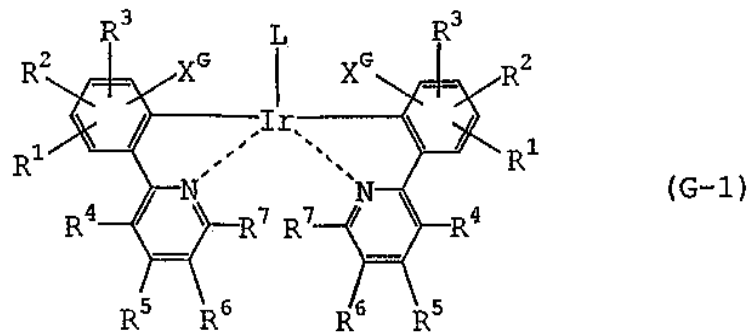
<398> (식중, n은 0 또는 1~20의 정수이고, Q^{2F} 및 Q^{3F} 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<399> [F36] [F1]~[F22] 중 어느 하나에 기재된 중합성 화합물의 폴리머.

<400> [F37] [F1]~[F22] 중 어느 하나에 기재된 중합성 화합물 중 1개 이상을 함유하는 중합성 조성물을 중합함으로써 얻어진 폴리머.

<401> [F38] [F1]~[F22] 중 어느 하나에 기재된 중합성 화합물 중 1개 이상을 함유하는 중합성 조성물.

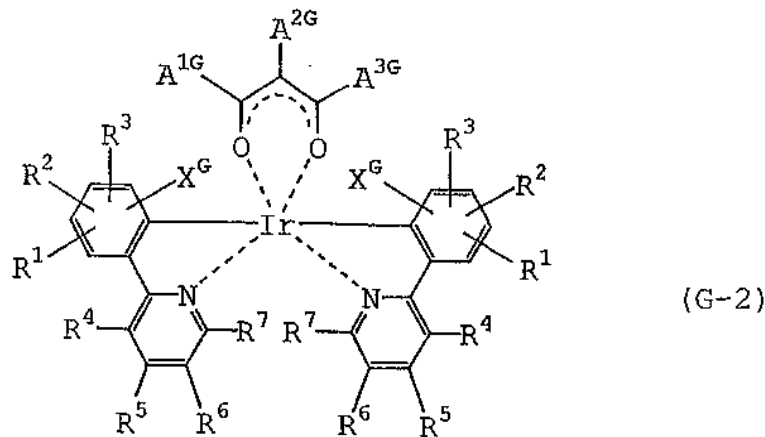
<402> [G1] 일반식(G-1)으로 표시되는 중합성 화합물.



<403>

<404> (식중, L은 1가의 음이온성 두자리 리간드를 나타내고, X^G 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, $R^1 \sim R^7$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<405> [G2] 일반식(G-2)으로 표시되는 중합성 화합물.



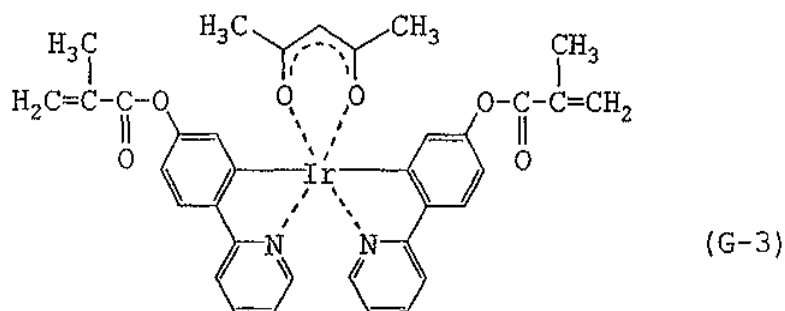
<406>

<407> (식중, A^{1G} , A^{2G} 및 A^{3G} 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고; X^G 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, $R^1 \sim R^7$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<408> [G3] [G1] 또는 [G2]에 있어서, 상기 일반식(G-1) 또는 (G-2)에 있어서의 X^G 의 중합성 관능기는 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 기인 중합성 화합물.

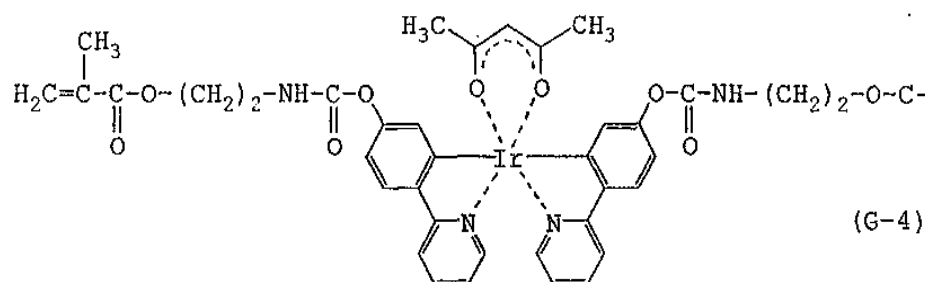
<409> [G4] [G1] 또는 [G2]에 있어서, 상기 일반식(G-1) 또는 (G-2)에 있어서의 X^G 는 메타크릴로일옥시기, 메타크릴로 일옥시에틸카르바모일옥시기 및 비닐벤질옥시기 중 어느 하나인 중합성 화합물.

<410> [G5] 일반식(G-3)으로 표시되는 중합성 화합물.



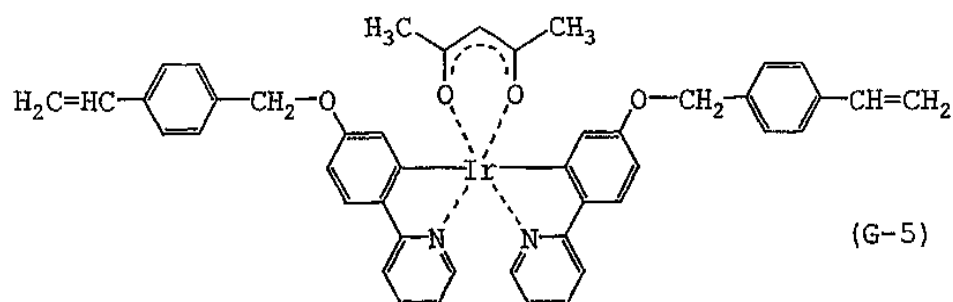
<411>

<412> [G6] 일반식(G-4)으로 표시되는 중합성 화합물.



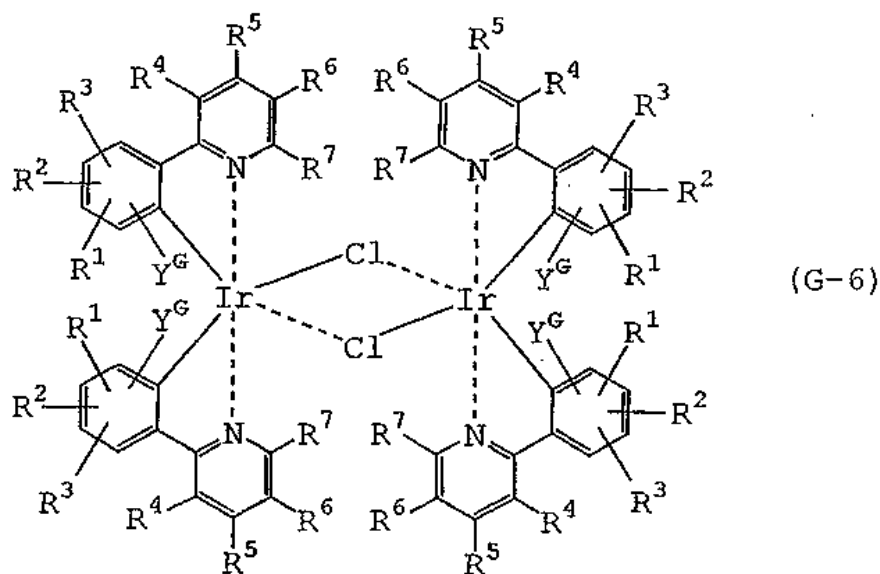
<413>

<414> [G7] 일반식(G-5)으로 표시되는 중합성 화합물.



<415>

<416> [G8] 일반식(G-6)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 1가의 음이온성 두자리 리간드 L을 반응시킨 후, 반응생성물과, 중합성 관능기 및 일반식(G-6)으로 표시되는 화합물에 있어서의 반응성 관능기를 갖는 치환기 Y⁶와 반응하여 결합할 수 있는 관능기를 모두 갖는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 이핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.



<417>

<418> (식중, Y^G 는 반응성 관능기를 갖는 치환기이고, R^1 - R^7 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

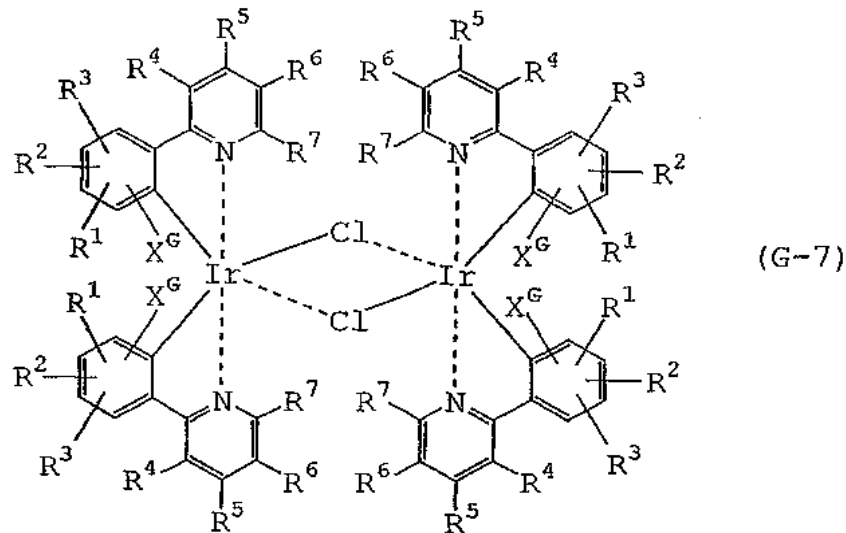
<419> [G9] [G8]에 있어서, 상기 일반식(G-6)에 있어서의 Y^G 는 활성수소를 갖는 기인 일핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<420> [G10] [G8]에 있어서, 상기 일반식(G-6)에 있어서의 Y^G 는 히드록시기를 갖는 치환기인 일핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<421> [G11] [G10]에 있어서, 상기 중합성 관능기 및 일반식(G-6)으로 표시되는 화합물로부터 유도된 반응성 관능기를 갖는 치환기 Y^G 와 반응하여 결합할 수 있는 관능기를 모두 갖는 화합물은 중합성 관능기를 갖는 산할로젠화물 화합물 또는 중합성 관능기를 갖는 알킬할로젠화물 화합물인 일핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<422> [G12] [G9] 또는 [G10]에 있어서, 상기 중합성 관능기 및 일반식(G-6)으로 표시되는 화합물로부터 유도된 반응성 관능기를 갖는 치환기 Y^G 와 반응하여 결합할 수 있는 관능기를 모두 갖는 화합물은 중합성 관능기를 갖는 이소시아네이트 화합물인 일핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<423> [G13] 하기 일반식(G-7)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 1가의 음이온성 두자리 리간드 L을 반응시키는 단계를 포함하는 일핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

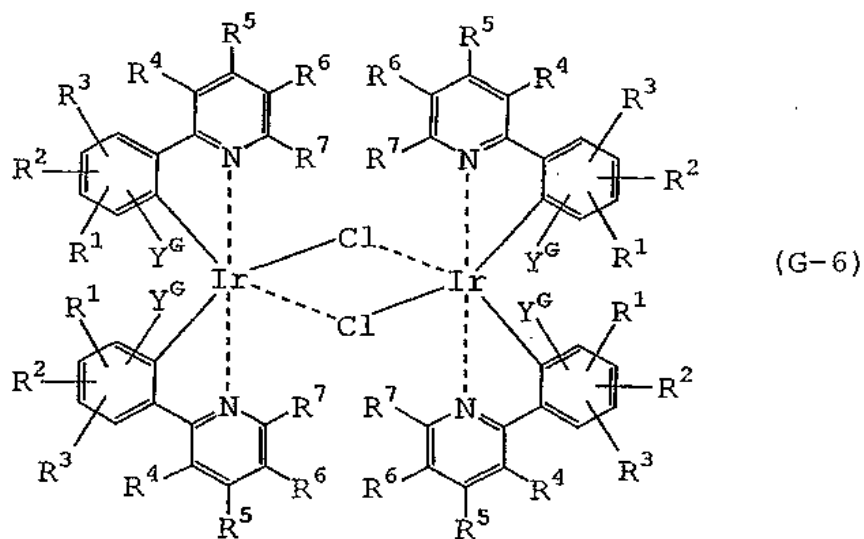


<424>

<425> (식중, X^G 는 중합성 관능기를 갖는 치환기이고, R^1 - R^7 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<426> [G14] [G13]에 있어서, 상기 일반식(G-7)에 있어서의 X^G 는 메타크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시에틸카르바모일옥시기 및 비닐벤질옥시기 중 어느 하나인 이핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물의 제조방법.

<427> [G15] 일반식(G-6)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체.

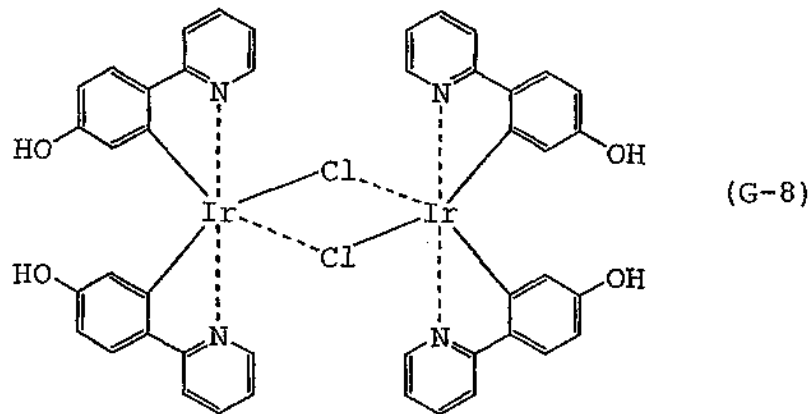


<428>

<429> (식중, X^G 는 반응성 관능기를 갖는 치환기이고, R^1 - R^7 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

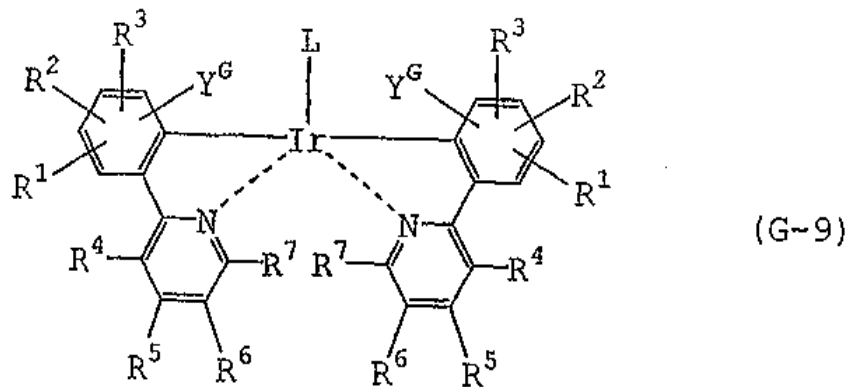
<430> [G16] [G15]에 있어서, 상기 일반식(G-6)에 있어서의 Y^G 는 히드록시기인 이핵성 이리듐 착체.

<431> [G17] 일반식(G-8)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체.



<432>

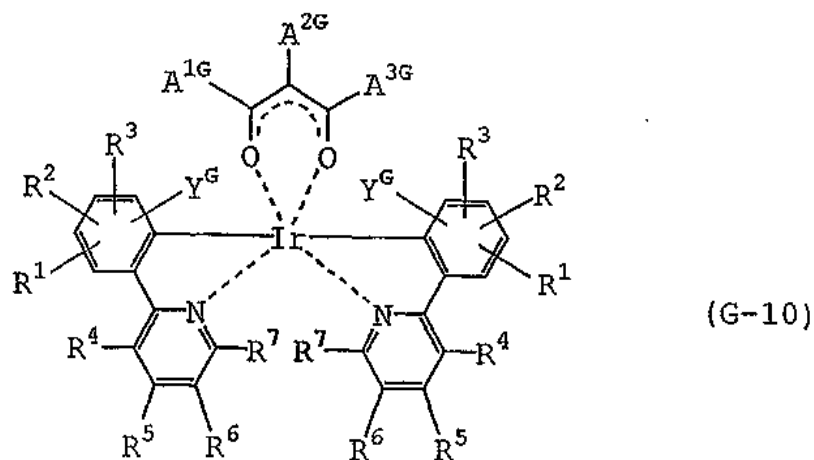
<433> [G18] 일반식(G-9)으로 표시되는 화합물.



<434>

<435> (식중, L은 1가의 음이온성 두자리 리간드를 나타내고, Y^G는 반응성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, R¹~R⁷은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로 원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<436> [G19] 일반식(G-10)으로 표시되는 화합물.



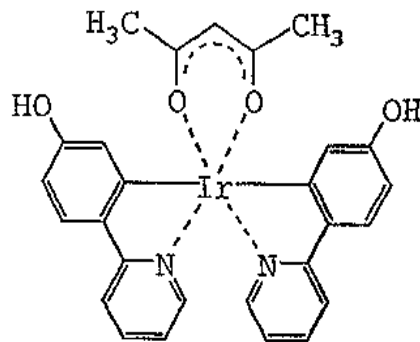
<437>

<438> (식중, A^{1G}, A^{2G} 및 A^{3G}는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고, Y^G는 반응성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, R¹~R⁷은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고

있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<439> [G20] [G18] 또는 [G19]에 있어서, 상기 일반식(G-9) 또는 (G-10)에 있어서의 Y^G 는 히드록시기인 화합물.

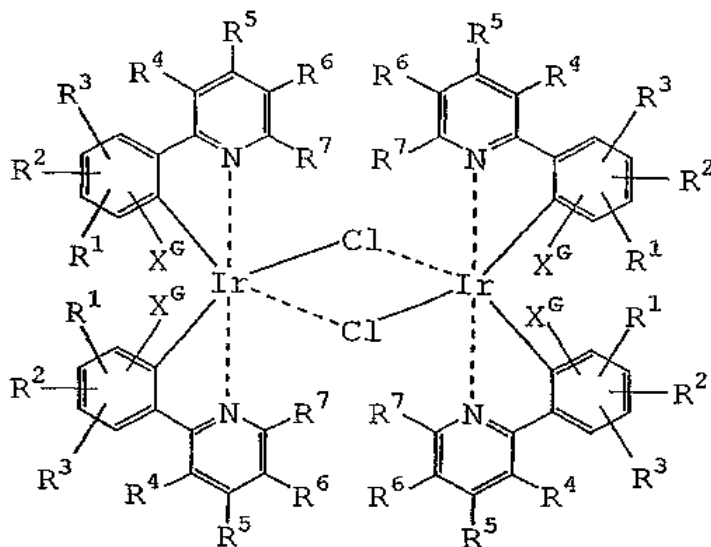
<440> [G21] 일반식(G-11)으로 표시되는 화합물.



(G-11)

<441>

<442> [G22] 일반식(G-7)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체.



(G-7)

<443>

<444> (식중, X^G 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, $R^1 \sim R^7$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<445> [G23] [G22]에 있어서, 상기 일반식(G-7)에 있어서의 X^G 는 메타크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시에틸카르바모일옥시기 및 비닐벤질옥시기 중 어느 하나인 이핵성 이리듐 착체.

<446> [G24] [G1]~[G7] 중 어느 하나에 기재된 중합성 화합물을 함유하는 조성물.

<447> [G25] [G1]~[G7] 중 어느 하나에 기재된 중합성 화합물의 폴리머.

<448> [G26] [G1]~[G7] 중 어느 하나에 기재된 중합성 화합물을 함유하는 조성물을 중합함으로써 얻어진 폴리머.

<449> 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 도면을 참조하여 설명한다.

<450> 도 1은 본 발명의 유기발광소자의 구조예를 나타내는 단면도로, 투명기관(1)상에 형성된 애노드(2)와 캐소드(6) 사이에 홀수송층(3), 발광층(4) 및 전자수송층(5)이 순차로 형성되어있다. 유기발광소자의 구조는 도 1에 나타낸 예에 한정되는 것은 아니며, 애노드와 캐소드 사이에 (1)홀수송층/발광층 또는 (2)발광층/전자수송층이 순차로 형성되어 있어도 좋다. 또는, 본 발명의 유기발광소자의 구조는 (3)홀수송층, 발광층 및 전자수송층을 함유하는 층, (4)홀수송층 및 발광층을 함유하는 층, (5)발광층 및 전자수송층을 함유하는 층, 및 (6)

발광재료만을 함유하는 층 중 어느 하나의 층을 1층만 가져도 좋다. 또한, 도 1에 나타난 발광층은 1층으로 이루어져 있지만, 2개 이상의 층이 적층되어 있어도 좋다.

<451> 본 발명에 있어서, 발광성 부분이란 여기 삼중항 상태에서 발광하는 분자구조를 갖는 부분, 예컨대 인광발광성 부분, 또는 여기 삼중항 상태를 통하여 발광하는 분자구조를 갖는 부분(이하, "여기 삼중항 상태를 통하여 발광하는 부분"이라고 함)을 의미한다. 발광부분은 폴리머의 일부를 구성하거나 또는 폴리머에 결합하여 있는 것을 특징으로 한다. 여기 삼중항 상태를 통해서 발광하는 부분이란 일본특허공개 2002-050483호에 개시되어 있듯이, 인광발광성의 제1유기화합물에 해당하는 구성부분의 여기 삼중항 상태에서부터 인광발광성의 제2유기화합물의 여기 삼중항 상태로의 에너지전이가 나타난 다음, 제2유기화합물에 해당하는 구성부분을 통해 형광발광이 일어나는 2종의 구성부분으로 이루어진 계를 나타낸다.

<452> 본 발명의 유기발광소자가 상기한 바와 같은 여기 삼중항 상태를 통해 발광하는 부분을 포함하는 경우에는, 인광발광성 부분 및 형광발광성 부분 중 1개 이상은 폴리머의 일부를 이루거나, 또는 폴리머에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서, 폴리머의 일부를 이루거나, 또는 폴리머에 결합되어 있는 인광발광성 부분 및/또는 형광발광성 부분은 폴리머의 주쇄 또는 폴리머의 측쇄(관능기 등이 주쇄에 현수됨으로써 형성된 펜던트기를 나타내지만, 장쇄분기여도 좋음)를 형성해도 좋다.

<453> 여기 삼중항 상태에서의 인광발광성 부분의 양자효율은 0.1 이상이 바람직하고, 0.3 이상이 더욱 바람직하고, 0.5 이상이 특히 바람직하다. 인광발광성 부분에 사용될 수 있는 여기 삼중항 상태에서 양자효율이 높은 화합물로는, 예컨대 금속 착체 및 유기금속성 화합물이 열거된다. 금속착체 및 유기금속성 화합물의 구체예로는 이리듐 착체 및 플라티늄 착체 등의 전이금속 착체, 유기금속성 이리듐 화합물 및 유기금속성 플라티늄 화합물 등의 전이금속을 함유하는 유기금속성 화합물, 및 그 유도체가 열거된다. 이들 착체는 실온에서도 비교적 안정한 여기 삼중항 상태를 갖는 점에서 바람직하다. 더욱이, 이것은 후술하듯이 배위가능한 관능기를 갖는 폴리머를 전이금속원자에 배위시킴으로써 용이하게 얻어질 수 있으므로 바람직하다. 그 외의 인광발광성 부분에 사용될 수 있는 여기 삼중항 상태에서 양자효율이 높은 화합물을, 예컨대 "Handbook of Photochemistry", 제2판(Steven L. Murov, et al., Marcel Dekker Inc., 1993)에 기재되어 있는 화합물에서 선택할 수 있다.

<454> 상기 전이금속착체 및 전이금속을 함유하는 유기금속성 화합물에 사용되는 전이금속으로는 주기율표의 제1전이원소 계열에서는 원자번호 21의 Sc부터 원자번호 30의 Zn까지, 제2전이원소 계열에서는 원자번호 39의 Y부터 원자번호 48의 Cd까지, 제3전이원소 계열에서는 원자번호 72의 Hf부터 원자번호 80의 Hg까지의 원소가 열거된다.

<455> 여기 삼중항 상태를 통하여 발광하는 금속착체 및 유기금속성 화합물의 다른 구체예로는 희토류 금속착체 및 희토류 금속을 함유하는 유기금속성 화합물이 열거된다. 희토류 금속착체 및 희토류 금속을 함유하는 유기금속성 화합물에 사용되는 희토류 금속으로는 주기율표에 있어서 원자번호 57의 La부터 원자번호 71의 Lu까지의 원소가 열거된다.

<456> 본 발명에 있어서, 발광재료란 발광물질 그 자체를 의미한다. 본 발명에 있어서, 발광성 부분은 금속착체 등이며, 폴리머에 결합되어 있다. 즉, 발광물질은 폴리머 그 자체이며, 또한 발광재료이다. 그러나, 설명상 폴리머에 결합된 발광성 부분을 발광물질이라고 하는 경우도 있다. 넓은 의미에서 발광재료라는 용어는 발광물질, 바인더, 홀수송재료 및 전자수송재료를 함유하는 발광층을 이루는 물질을 포괄하여 사용된다.

<457> 본 발명에 있어서, 발광성 부분은 비이온성이다. 발광성 부분이 이온성이면, 발광성 부분을 함유하는 발광층에 전압을 인가하는 경우에는 전기화학적 발광이 일어나고, 이것은 응답속도가 분단위로 매우 느려서 디스플레이 용도로는 적합하지 않기 때문이다.

<458> 본 발명에 있어서, "발광성 부분은 폴리머의 일부를 이룬다"라는 것은 발광성 부분의 구조가 폴리머 반복단위의 1종 이상을 구성하고 있는 것을 의미한다. 해당 폴리머가 코폴리머인 경우에는 구성 모노머의 1종 이상은 발광성 부분의 구조를 갖는 것을 의미한다. 발광성 부분은 폴리머의 주쇄를 이루어도 좋고, 또는 측쇄(펜던트기 등)이어도 좋다.

<459> "발광성 부분이 폴리머에 결합되어 있다"라는 것은 발광성 부분이 그 결합 정도 및 형태에 관계없이 폴리머 화합물에 결합되어 있을 것만이 요구되는 것을 의미한다. 구체적인 결합 방법으로는 발광성 부분을 폴리머의 주쇄로서 조합하는 방법, 발광성 부분을 측쇄로서(펜던트기 포함) 폴리머에 결합시키는 방법 등이 열거된다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 전이금속 착체 및 희토류금속 착체의 경우에는, 상기 착체를 이루는 1개 이상의 리간드를 폴리머의 주쇄로서 조합시키는 방법, 상기 착체를 이루는 1개 이상의 리간드를 폴리머의 측쇄로서 결합시키는 방법 등이 열거된다.

- <460> 상기 전이금속 착체 및 희토류금속 착체에 사용되는 리간드로는 아세틸아세토네이트, 2,2'-비피리딘, 4,4'-디메틸-2,2'-비피리딘, 1,10-페난트롤린, 2-페닐피리딘, 포르피린, 프탈로시아닌, 피리미딘, 퀴놀린, 2-벤조티에닐피리딘 및/또는 그 유도체 등이 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 1개의 착체에 대해서 1종 또는 복수 종의 리간드가 배위할 수 있다. 사용될 수 있는 상기 착체 화합물로는 이핵성 착체 또는 다핵성 착체나, 2종 이상의 착체로 이루어진 복합체를 열거할 수 있다.
- <461> 본 발명에 있어서, 발광성 부분에 사용되는 금속착체구조의 중심금속으로서 제공되는 금속원자는 폴리머의 하나 이상의 부위에 결합된다. 이것을 달성하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 배위결합을 통한 착체형성, 전하이동을 통한 착체형성, 공유결합, 이온결합 등의 각종의 형태가 열거된다. 이 경우, 리간드를 폴리머에 결합시켜 발광물질의 착체를 형성하는 방법이 발광물질의 전자상태의 변화를 적게하면서 리간드를 폴리머에 고정시킬 수 있기 때문에 바람직하다. 이 경우, 리간드를 폴리머에 결합시켜 착체를 형성하는 방법은 재료를 설계 및 합성하는 것이 용이하기 때문에 특히 바람직하다. 중심금속으로 제공되는 금속원자가 이온인 경우에는, 상술한 이유 때문에 발광성 부분을 중성으로 하는 방법이 채용된다. 그 방법으로는, 예컨대 공유결합과 함께 금속이온의 원자가를 중화하는 데에 충분한 배위결합을 갖는 유기금속성 화합물을 형성하는 방법이 열거된다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.
- <462> 본 발명에 있어서 금속원자를 고정하는 폴리머는 특별히 한정하지 않는다. 예컨대, 피리딘기, 비피리딘기, 피리미딘기, 퀴놀린기, 페닐피리딘기 또는 벤조티에닐피리딘기 등의 배위능을 가진 복소환식 화합물이 그 주쇄 또는 측쇄에 결합되어 있는 폴리머가 사용될 수 있다. 이러한 폴리머의 구체예로는, 폴리(피리딘디일), 폴리(비피리딘디일), 폴리(퀴놀린디일), 폴리(페닐피리딘디일) 및 폴리(벤조티에닐피리딘디일) 등의 그 주쇄에 리간드를 함유하는 폴리머 및/또는 그 유도체, 폴리(비닐피리딘), 폴리((메타)아크릴피리딘), 폴리(비닐퀴놀린), 폴리(비닐페닐피리딘) 및 폴리(비닐벤조티에닐피리딘) 등의 그 측쇄에 리간드를 갖는 폴리머 및/또는 그 유도체, 및/또는 상기 구조가 결합되어 있는 폴리머 등이 열거된다.
- <463> 본 발명에서 사용될 수 있는 폴리머는 발광성 부분이 그 일부를 이루거나 또는 결합되어 있는 모노머 단위와 발광성 부분이 없는 모노머 단위의 코폴리머이어도 좋다. 발광성 부분이 없는 모노머 단위로는 메틸아크릴레이트 및 메틸메타크릴레이트 등의 알킬(메타)아크릴레이트, 스티렌 및 그 유도체가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.
- <464> 유기발광소자의 발광층으로서 상기와 같은 발광성 부분이 없는 모노머 단위를 함유하는 코폴리머를 사용함으로써 가공성이 향상되고, 막형성 후 막에 유연성이 부여된다. 이것은 폴리머 필름기관을 사용한 플렉시블 발광소자를 제조하는 경우에 매우 유리하다.
- <465> 본 발명에 사용되는 폴리머의 중합도는 5~10,000이 바람직하고, 10~5,000이 더욱 바람직하다.
- <466> 폴리머의 분자량은 구성 모노머(들)의 분자량과 중합도에 의존적이기 때문에, 본 발명에 사용되는 폴리머의 분자량의 적당한 범위를 일괄적으로 결정하는 것은 어렵다. 그러나, 통상 본 발명에 사용되는 폴리머의 분자량은 상기 중합도와는 독립적으로 중량평균분자량 1,000~2,000,000이 바람직하고, 5,000~1,000,000이 더욱 바람직하다.
- <467> 여기서, 분자량의 측정방법으로는 "Basis of Polymer Chemistry"(도쿄 카가쿠도진, 1978년)에 기재된 GPC(겔투과 크로마토그래피) 방법, 침투압을 사용한 방법, 광산란법, 초원심법 등을 열거할 수 있다.
- <468> 본 발명의 유기발광소자에 있어서는, 하기 메카니즘에 의해서 발광이 나타난다. 즉, 전기적 여기는 25%의 최저 여기 단일항 상태와 75%의 최저 여기 삼중항 상태를 발생한다. 전이금속 착체 또는 희토류금속 착체를 발광물질로서 사용하는 경우에는, 중원자효과에 의해서 최저 여기 단일항 상태에서 최저 여기 삼중항 상태로의 항간교차가 나타나는 경향이 있어, 최저 여기 삼중항 상태의 비율이 75% 이상으로 증가한다. 최저 여기 삼중항 상태에서 인광을 발광하는 전이금속 착체의 경우에는, 인광을 발광하는 방사전이와 함께 비방사전이가 존재한다. 한편, 희토류금속 착체의 경우에는, 리간드의 최저 여기 삼중항 상태의 여기 에너지가 중심금속이온으로 이동하여, 중심금속이온의 여기 레벨에서 발광이 나타난다. 이 경우에도 발광이 일어나는 방사전이와 함께 비방사전이가 존재한다. 이러한 비방사전이의 발생은 액체질소의 온도만큼의 저온을 사용하지 않는 한 억제할 수 없다. 일반적으로, 상기 화합물의 실온에서의 발광은 매우 약하다.
- <469> 그러나, 본 발명의 유기발광소자에 있어서는, 분자레벨로 발광물질을 폴리머에 고정함으로써 분자진동을 억제하여, 분자진동의 형태로 여기 에너지가 손실되는 것을 방지한다. 일반적으로, 여기 삼중항 상태는 산소에 의해 비활성화된다. 그러나, 본 발명의 유기발광소자에 있어서는 발광물질을 폴리머 내에 유폐시킴으로써 산소의 침

입을 억제할 수 있다.

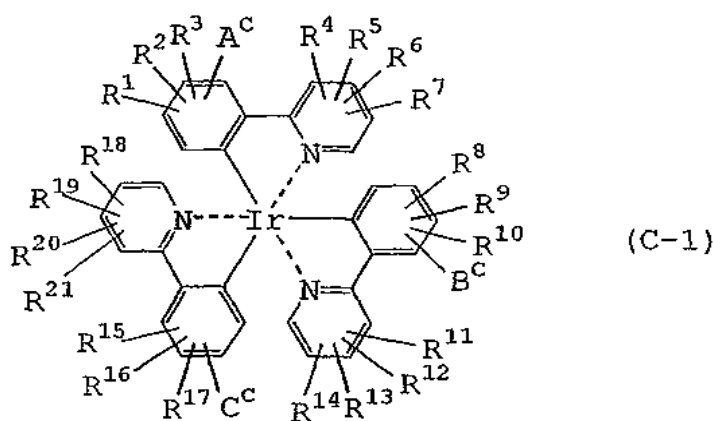
- <470> 본 발명의 폴리머 발광재료는 1개 이상의 발광 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 중합함으로써 제조될 수 있다. 여기서 사용되는 중합성 조성물이란 (메타)아크릴기, 비닐기, 스티릴기, 이소시아네이트기 또는 티오시아네이트기 등의 중합성 관능기를 1개 이상 갖는 중합성 화합물을 함유하는 조성물을 의미한다.
- <471> 중합성 화합물 중의 중합성 관능기의 수가 1개이면, 중합 후 폴리머에는 가교구조가 없다. 중합성 화합물 중의 중합성 관능기의 수가 2개 이상이면, 중합 후의 폴리머에는 가교구조가 있다. 가교형 폴리머는 열안정성이 우수하기 때문에, 사용되는 중합성 화합물 중 1개 이상은 중합성 관능기를 2개 이상 갖는 가교성 화합물인 것이 바람직하다.
- <472> 본 발명에 있어서, 폴리머 발광재료에 사용되는 중합성 조성물 중의 중합성 화합물은 중합성 관능기를 갖는 발광화합물, 중합성 관능기를 갖는 전자수송 화합물, 중합성 관능기를 갖는 홀수송 화합물, 또는 이들과 다른 중합성 화합물과의 혼합물이어도 좋다. 본 발명에 사용되는 발광 화합물은 상기 중합성 관능기를 갖는 발광 화합물인 것이 바람직하다. 본 발명의 폴리머 발광재료에 사용되는 중합성 조성물이 중합성 관능기를 갖는 발광 화합물 이외의 중합성 화합물을 함유하는 경우에는, 본 발명의 폴리머 발광재료는 발광 화합물과 다른 중합성 화합물의 코폴리머로서 제공된다.
- <473> 발광성 부분으로는 스티벤구조 등의 공역구조, 전이금속착체 등이 열거된다. 안정성, 설계의 자유도 등의 관점에서 금속착체구조가 바람직하다.
- <474> 본 발명의 유기발광소자의 발광층은 발광재료로서 폴리머에 결합된 발광물질을 함유하는 층이고, 다른 발광재료, 홀수송재료, 전자수송재료 등을 포함하고 있어도 좋다.
- <475> 구체적으로, 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물의 담체수송능을 더욱 증가시키기 위해서, 본 발명의 유기발광소자는 본 발명의 폴리머 화합물을 함유하는 조성물 및 담체수송성 화합물을 발광재료로서 사용해도 좋다.
- <476> 즉, 홀수송화합물 및 전자수송 화합물을 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물과 혼합해도 좋다. 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물이 홀수송화합물인 경우에는, 전자수송 화합물과 혼합하는 것이 바람직하다. 반면, 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물이 전자수송성인 경우에는, 홀수송화합물과 혼합하는 것이 바람직하다. 이 경우, 홀수송성 및 전자수송 화합물은 각각 저분자량 화합물 또는 폴리머이어도 좋다.
- <477> 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물에 혼합되는 저분자 홀수송화합물로는 TPD(N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민), α -NPD(4,4'-비스 [N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐) 및 m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민) 등의 트리페닐아민 유도체, 및 CBP(4,4'-N,N'-디카르바졸비페닐) 등의 카르바졸 유도체 등의 공지의 홀수송재료가 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.
- <478> 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물에 혼합되는 폴리머 홀수송화합물로는 폴리(N-비닐카르바졸) 이외에, 비닐기, 스티릴기, 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기 등의 중합성 관능기가 도입되어 있는 TPD, α -NPD, m-MTDATA 또는 CPD 등의 상기 저분자 홀수송화합물로 이루어진 모노머를 중합함으로써 얻어진 폴리머 화합물, 일본특허공개 평8-157575호 공보에 기재되어 있는 트리페닐아민 골격을 갖는 폴리머 화합물 등이 열거된다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.
- <479> 한편, 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물에 혼합되는 저분자 전자수송 화합물로는 Alq₃(트리살루미늄 퀴놀리놀) 등의 퀴놀리놀 유도체 금속착체, PBD(2-비페닐-4-일-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸) 및 OXD-7(1,3-비스[5-(p-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일]벤젠) 등의 옥사디아졸 유도체, TAZ(3-비페닐-4-일-5-(4-tert-부틸페닐)-4-페닐-4H-1,2,4-트리아졸) 등의 트리아졸 유도체, 이미다졸 유도체, 트리아진 유도체 등이 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.
- <480> 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물에 혼합되는 폴리머 전자수송 화합물은 일본특허공개 평10-1665호 공보에 기재되어 있는 폴리PBD(비닐기가 도입되어 있는 상기 PBD로 이루어진 모노머를 중합함으로써 얻어진 화합물) 이외에, 비닐기, 스티릴기, 아크릴레이트기 또는 메타크릴레이트기 등의 중합성 관능기가 도입되어 있는 상기 Alq₃, OXD-7 또는 TAZ와 같은 저분자 전자수송 화합물로 이루어진 모노머를 중합함으로써 얻어진 화합물이 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <481> 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물과 혼합되는 저분자 홀수송화합물 및/또는 전자수송 화합물의 혼합비율은 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물에 대해서 0~100질량%가 바람직하고, 10~70질량%가 더욱 바람직하고, 20~50

질량%가 특히 바람직하다. 또한, 본 발명의 인광발광 화합물과 혼합되는 고분자량 흡수용화합물 및/또는 전자수송 화합물의 혼합비율은 본 발명의 인광발광 화합물에 대해서 0~200질량%가 바람직하고, 20~150질량%가 더욱 바람직하고, 40~100질량%가 특히 바람직하다.

<482> 막형성에 의해 얻어진 막의 물성 등을 향상시키기 위해서, 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물 또는 조성물과 발광특성에 관여하지 않는 폴리머 화합물을 혼합하여 얻어진 조성물을 발광재료로서 사용해도 좋다. 예컨대, 얻어진 막에 유연성을 부여하기 위해서, PMMA(폴리(메틸메타크릴레이트)), 폴리카보네이트, 폴리스티렌 등을 혼합해도 좋다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

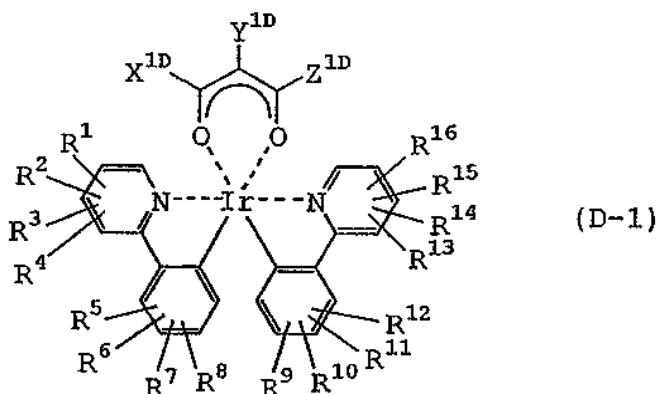
<483> 본 발명의 인광발광성 폴리머 화합물과 혼합되는 발광특성에 관여하지 않는 폴리머 화합물의 혼합비율은 0~40질량%가 바람직하고, 0~20질량%가 더욱 바람직하고, 0~10질량%가 특히 바람직하다.

<484> 본 발명에 사용되는 중합성 발광 화합물의 구체예로는 하기 일반식(C-1), (D-1), (E-1), (F-1) 및 (G-1)으로 각각 표시되는 중합성 관능기가 도입되어 있는 금속착체가 열거된다.



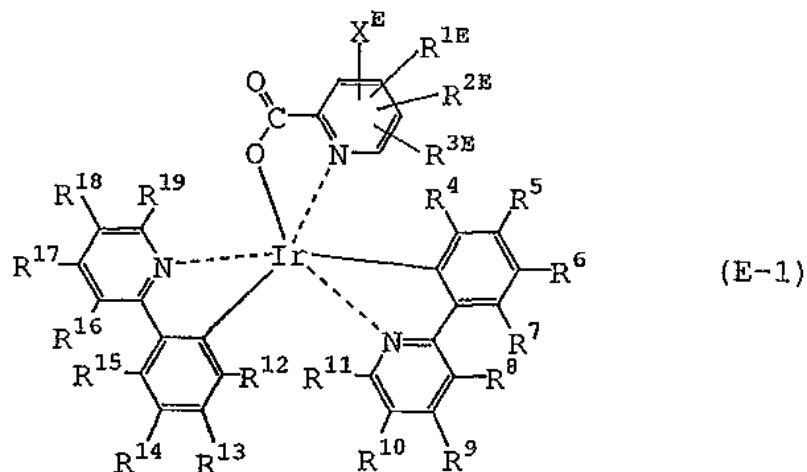
<485>

<486> 일반식(C-1)에 있어서, A^C, B^C 및 C^C 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 A^C, B^C 및 C^C는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다. R¹~R²¹은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.



<487>

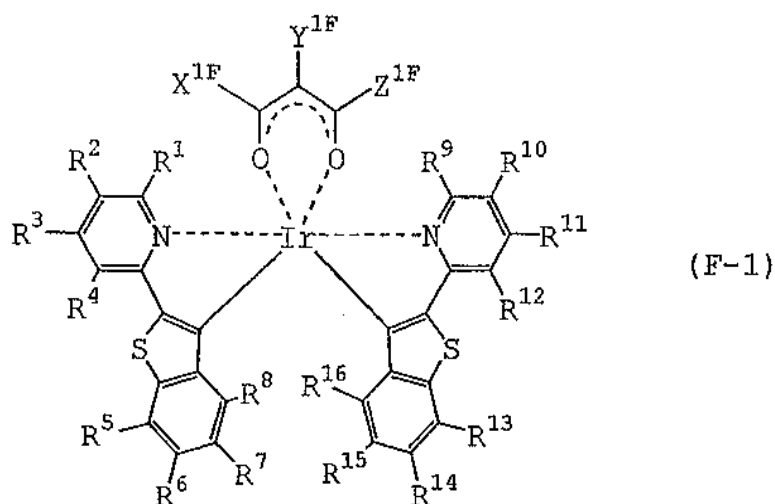
<488> 일반식(D-1)에 있어서, X^{1D}, Y^{1D} 및 Z^{1D} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1D}, Y^{1D} 및 Z^{1D}는 독립적으로 수소원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다. R¹~R¹⁶은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.



<489>

<490>

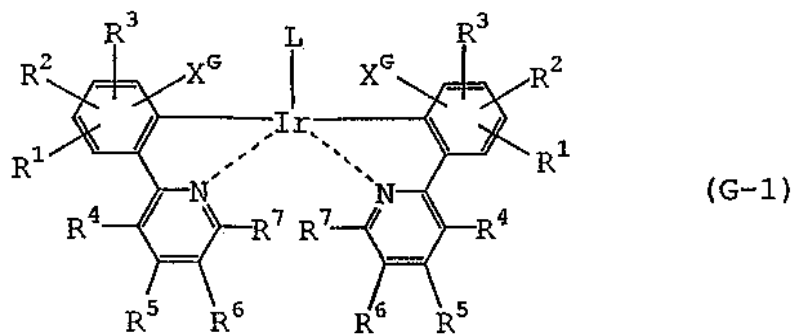
일반식(E-1)에 있어서, X^E 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타낸다. R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다. $R^4 \sim R^{19}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.



<491>

<492>

일반식(F-1)에 있어서, X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다. $R^1 \sim R^{16}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.



<493>

<494> 일반식(G-1)에 있어서, L은 1가의 음이온성 두자리 리간드를 나타내고, X^G 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, $R^1 \sim R^7$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.

<495> 이하, 일반식(C-1)~(G-1)의 중합성 화합물에 대해서 상세히 설명한다.

<496> 중합성 화합물(C-1)

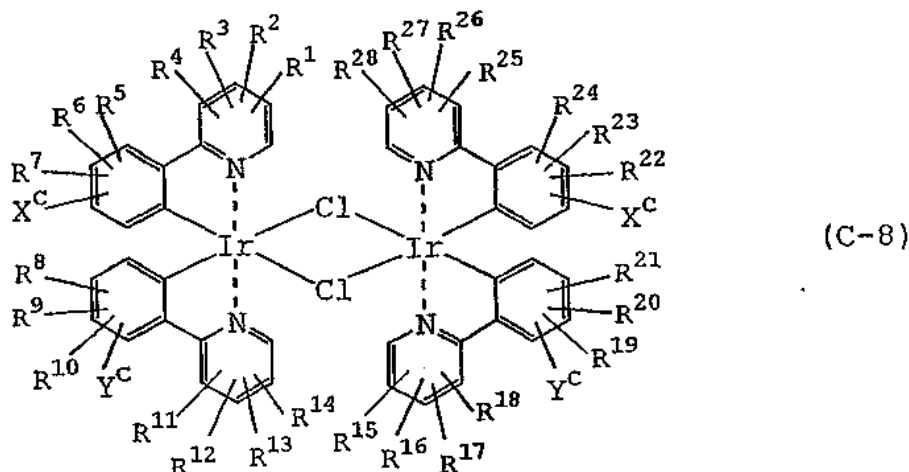
<497> 일반식(C-1)에 있어서 A^C , B^C 및 C^C 으로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 치환기로는 비닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 메타크릴로일옥시에틸카르바메이트기 등의 우레탄 (메타)아크릴레이트기, 스티릴기 및 그 유도체, 비닐아미드기 및 그 유도체를 각각 갖는 치환기가 열거된다. 이들 중합성 관능기 중에서도 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 및 우레탄 (메타)아크릴레이트기가 중합성의 관점에서 바람직하다. 이들 치환기가 결합되는 위치는 페닐피리딘 리간드의 페닐기의 2-, 3-, 4- 및 5-위치 중 어느 위치이어도 좋다.

<498> 일반식(C-1)~(C-5) 및 (C-8)~(C-11)에 있어서, "1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기"는 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 한 특별히 제한하지 않는다. 이러한 유기기의 바람직한 예로는 탄소수 1~20개의 알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 아랄킬기 또는 아랄콕시기 및 이들의 할로젠치환 유도체가 열거된다.

<499> 일반식(C-1)에 있어서, A^C , B^C 및 C^C , $R^1 \sim R^{21}$ 으로 표시되는 중합성 관능기를 갖지 않은 치환기로는 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 메틸술포네이트기 등의 술폰산 에스테르기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기와 같은 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로젠원자, 니트로기 및 아미노기 등의 치환기를 보유해도 좋다.

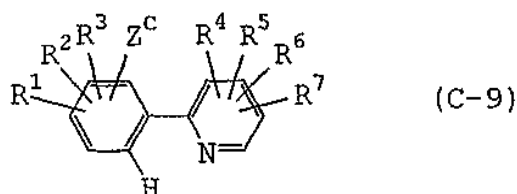
<500> 다음으로, 일반식(C-1)의 중합성 화합물의 합성방법의 예를 이하에 나타낸다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

<501> 제1 합성방법은 일반식(C-8)으로 표시되는 이핵성 이리듐착체와 일반식(C-9)으로 표시되는 페닐피리딘 유도체를 반응시켜 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듐 착체를 중간체로서 얻은 후, 이 중간체의 반응성 치환기와 중합성 관능기를 갖는 화합물과 반응시킴으로써 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 제조하는 방법이다.



<502>

<503> (식중, X^C 및 Y^C 는 독립적으로 반응성 치환기, 또는 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고, R^1 ~ R^{28} 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)



<504>

<505> (식중, Z^C 는 반응성 치환기, 또는 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고, R^1 ~ R^7 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타내고, 단 일반식(C-8)에 있어서의 X^C 및 Y^C , 일반식(C-9)에 있어서의 Z^C 중 1개 이상은 반응성 치환기이다)

<506> 일반식(C-8)의 이핵성 이리듐 착체는 공지의 방법(S. Lamansky et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704(2001))에 의해 합성될 수 있다. 일반식(C-8)에 있어서의 R^1 ~ R^{28} 의 예로는 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 메틸술포네이트기 등의 술폰산 에스테르기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기와 같은 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로젠원자, 니트로기 및 아미노기 등의 치환기를 보유해도 좋다.

<507> 일반식(C-8)에 있어서의 X^C 및 Y^C , 일반식(C-9)에 있어서의 Z^C 중 1개 이상은 히드록시기 등의 반응성 치환기이다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 반응성 치환기는 보호기에 의해 보호되어 있어도 좋다. 이 경우, 보호반응성 치환기를 갖는 착체 또는 화합물을 그대로 사용하여 반응을 수행하여, 단핵성 이리듐 착체를 얻은 후, 탈보호를 행하여 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듐 착체를 중간체로서 얻는다. 그 후, 중간체의 반응성 치환기와, 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 얻는다. 반응성 치환기의 관능기로부터 상기 중합성 관능기는 제외된다.

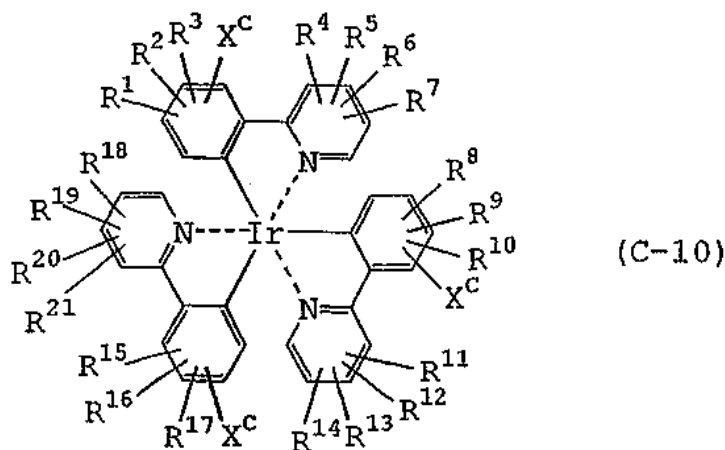
<508> 일반식(C-9)의 화합물에 있어서의 R^1 ~ R^7 의 예로는 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 메틸술포네이트기 등의 술폰산 에스테르기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기와 같은 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로젠원자,

니트로기 및 아미노기 등의 치환기를 보유해도 좋다.

<509> 상기 중간체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물에 있어서의 중합성 관능기로는, 예컨대 비닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 메타크릴로일옥시에틸카르바메이트기 등의 우레탄 (메타)아크릴레이트기, 스티릴기 및 그 유도체, 비닐아미드기 및 그 유도체를 각각 갖는 치환기가 열거된다. 이들 중합성 관능기 중에서도 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 및 우레탄 (메타)아크릴레이트기가 중합성의 관점에서 바람직하다.

<510> 제1 합성방법에 있어서, 일반식(C-8)의 이핵성 이리듐 착체에 있어서의 X^C 및 Y^C 는 비반응성 치환기이고, 일반식(C-9)의 페닐피리딘 유도체에 있어서의 Z^C 는 반응성 치환기일 경우에는, 상기 반응에 의해 1개의 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듐 착체를 중간체로서 얻고, 이 중간체와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 더 반응시켜, 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 단관능 중합성 화합물을 얻을 수 있다. 또한, 일반식(C-8)의 이핵성 이리듐 착체에 있어서의 X^C 및 Y^C 는 반응성 치환기이고, 일반식(C-9)의 페닐피리딘 유도체에 있어서의 Z^C 는 비반응성 치환기일 경우에는, 상기 반응에 의해 2개의 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듐 착체를 중간체로서 얻고, 이 중간체와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 더 반응시켜, 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 이관능성 중합성 화합물을 얻을 수 있다.

<511> 일반식(C-1)의 중합성 화합물의 제2 합성방법은 중간체로서 일반식(C-10)의 이리듐 착체와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 소정의 몰비로 반응시켜, 소정의 수의 중합성 관능기를 갖는 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 제조하는 방법이다.



<512>

<513> 식중, X^C 는 반응성 치환기를 나타내고, R^1 - R^{21} 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.

<514> 일반식(C-10)의 이리듐 착체에 있어서의 반응성 치환기 X^C 로는, 예컨대 히드록시기 및 아미노기가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 한편, 일반식(C-10)의 이리듐 착체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물로는, 예컨대 중합성 산할로젠화물 및 중합성 이소시아네이트가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

<515> 다음으로, 중합성 산할로젠화물 및/또는 중합성 이소시아네이트의 제조에 있어서의 제2 합성방법의 사용에 대해서 상세히 설명한다.

<516> 일반식(C-10)의 이리듐 착체와 중합성 산할로젠화물 및/또는 중합성 이소시아네이트의 몰비는 1:1에 가까운 경우, 예컨대 1:(0.5~1.5)인 경우, 단관능 중합성 화합물을 주성분으로 하는 혼합물을 얻을 수 있다. 이 생성물을 정제함으로써 단관능 중합성 화합물을 얻을 수 있다. 한편, 그 몰비가 1:2에 가까운 경우, 예컨대 1:(1.5~2.5)인 경우, 이관능 중합성 화합물을 주성분으로 하는 혼합물을 얻을 수 있다. 이 생성물을 정제함으로써 이관능 중합성 화합물을 얻을 수 있다. 또한, 그 몰비가 1:3에 가까운 경우, 예컨대 1:(2.5 이상)인 경우, 삼관능 중합성 화합물을 주성분으로 하는 혼합물을 얻을 수 있다. 이 생성물을 정제함으로써 삼관능 중합성 화합물을 얻을 수 있다. 그러나, 상기 몰비가 1:(3 이상)인 경우에는, 단관능 및 이관능 중합성 화합물을 제거하기 위한 정제가 항상 필요한 것은 아니다. 단관능 및 이관능 중합성 화합물을 합성할 경우, 중합성 산할로젠화물과 소정 몰

비로 반응시킨 후, 생성물에 잔존하는 잔류 반응성 치환기를 비반응성으로 하기 위한 반응을 행한다. 반응성 치환기가 히드록시기인 경우에는, 상기 목적을 위해 사용되는 비중합성 화합물의 예로는 알킬할로젠화물, 카르복실산, 카르복실산 할로젠화물, 술폰산 할로젠화물, 클로로포르메이트, 이소시아네이트 등이 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

<517> 제2 합성방법에 사용되는 중합성 산할로젠화물의 예로는 아크릴산 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드 등이 열거된다. 비중합성 산할로젠화물로는 프로피온산 클로라이드, 아세트산 클로라이드 등이 열거된다. 중합성 이소시아네이트의 예로는 메타크릴로일 이소시아네이트, 메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트 등이 열거된다. 비중합성 이소시아네이트로는, 예컨대 헥실이소시아네이트, 벤질이소시아네이트 등이 열거된다.

<518> 일반식(C-1)의 중합성 화합물의 또 다른 합성방법으로는, 예컨대 이리듐(III) 비스(2-페닐피리디네이트)아세틸 아세토네이트 착체와 반응성 치환기를 갖는 일반식(C-9)의 페닐피리딘 유도체를 반응시킨 후, 그 생성물에 중합성 치환기를 도입함으로써, 이리듐 착체부분을 함유하는 단관능 중합성 화합물을 제조하는 방법이 열거된다.

<519> 본 발명의 폴리머 및 코폴리머의 중합도는 3~5,000이 바람직하다.

<520> 중합성 화합물(D-1)

<521> 일반식(D-1)에 있어서 X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 으로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 치환기에 있어서, 중합성 관능기는 라디칼 중합성 기, 양이온 중합성 기, 음이온 중합성 기, 첨가중합성 기 및 축합중합성 기 중 어느 하나이어도 좋다. 이들 중에서, 라디칼 중합성 관능기가 바람직하다. 중합성 관능기의 예로는 비닐기, 알릴기, 알케닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 메타크릴로일옥시에틸 카르바메이트 등의 우레탄 (메타)아크릴레이트기, 스티릴기 및 그 유도체, 비닐아미드기 및 그 유도체 열거된다. 이들 중합성 관능기 중에서, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 및 우레탄 (메타)아크릴레이트기가 중합성의 관점에서 바람직하다.

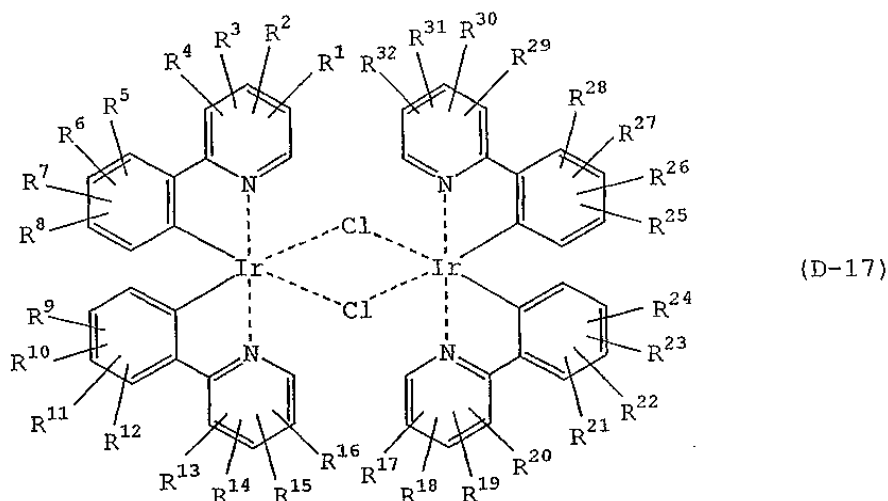
<522> 일반식(D-1), (D-2), (D-14) 및 (D-17)~(D-23)에 있어서, "1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기"는 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 한 특별히 한정하지 않는다. 이러한 유기기의 바람직한 예로는 탄소수 1~20개의 알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 아랄킬기 또는 아랄콕시 및 그 할로젠치환 유도체가 열거된다.

<523> 일반식(D-1), (D-2), (D-14) 및 (D-18)~(D-23)에 있어서, X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 이외에 Q^{1D} , Q^{2D} 및 Q^{3D} 로 표시되는 중합성 관능기를 갖지 않은 치환기, 및 Q^{1D} ~ Q^{3D} 의 예로는 수소원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기, 아릴기 등의 유기기를 열거할 수 있다.

<524> 일반식(D-1), (D-17) 및 (D-20)에 있어서, 각각의 일반식에 있어서의 R^1 ~ R^{16} 및 R^{17} ~ R^{32} 은 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 메틸술포네이트기 등의 술폰산 에스테르기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기, 아릴기 등의 유기기를 열거할 수 있다. 이들 유기기는 할로젠원자, 니트로기 및 아미노기 등의 치환기를 갖고 있어도 좋다.

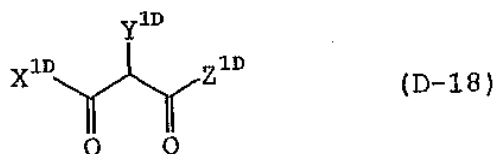
<525> 다음으로, 일반식(D-1)의 중합성 화합물의 합성방법의 예를 설명한다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

<526> 제1 합성방법은 하기 일반식(D-17)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 하기 일반식(D-18)으로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜, 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 제조하는 방법이다.



<527>

<528> 식중, $R^1 \sim R^{32}$ 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.



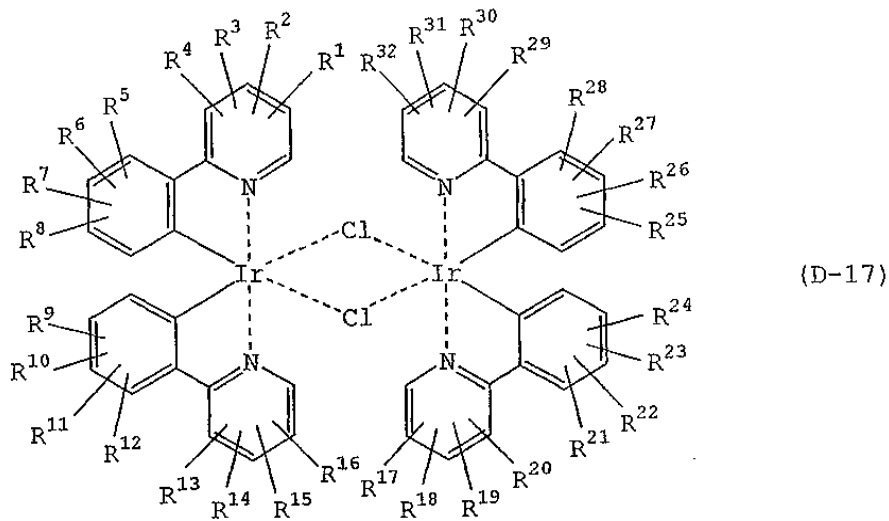
<529>

<530> 식중, X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 는 독립적으로 수소원자 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.

<531> 일반식(D-17)의 이핵성 이리듐 착체는 공지의 방법(S. Lamansky et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704 (2001))에 의해 합성될 수 있다. 일반식(D-17)에 있어서의 $R^1 \sim R^{32}$ 로는 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 메틸술포네이트기 등의 술폰산 에스테르기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기와 같은 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로젠원자, 니트로기 및 아미노기 등의 치환기를 보유해도 좋다.

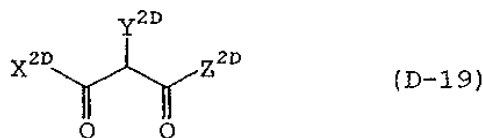
<532> 일반식(D-18)의 화합물의 치환기 X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기이며, 일반식(D-1)에서 설명한 것과 동일한 기를 나타낸다. 일반식(D-18)의 화합물의 치환기 X^{1D} , Y^{1D} 및 Z^{1D} 로 표시되는 치환기 중 중합성 관능기를 갖지 않은 치환기는 일반식(D-1)과 동일하다.

<533> 일반식(D-1)의 중합성 화합물의 제2 합성방법은 일반식(D-17)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 하기 일반식(D-19)으로 표시되는 반응성 치환기를 갖는 화합물을 반응시켜 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듐 착체를 중간체로서 얻은 후, 얻어진 단핵성 이리듐 착체의 반응성 치환기와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 제조하는 방법이다.



<534>

<535> 식중, $R^1 \sim R^{32}$ 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.



<536>

<537> 식중, X^{2D} , Y^{2D} 및 Z^{2D} 중 1개 이상은 반응성 치환기를 나타내고, 나머지 X^{2D} , Y^{2D} 및 Z^{2D} 는 독립적으로 수소원자 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.

<538> 일반식(D-19)의 화합물의 치환기 X^{2D} , Y^{2D} 및 Z^{2D} 중 1개 이상은 관능기를 갖는 반응성 치환기, 예컨대 히드록시기이다. 관능기로는 히드록시기, 아미노기 및 카르복실기 등이 열거된다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 관능기를 갖는 반응성 치환기로는 히드록시기, 히드록시알킬기, 히드록시페닐기 등이 열거된다.

<539> 더욱이, 반응성 치환기는 보호기로 보호되어 있어도 좋다. 이 경우, 보호반응성 치환기를 갖는 착체 또는 화합물을 그대로 사용하여 반응을 수행하여, 단핵성 이리듐 착체를 얻은 후, 탈보호를 행하여 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듐 착체를 중간체로서 얻는다. 그 후, 중간체의 반응성 치환기와, 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 얻는다. 반응성 치환기의 관능기로부터 상기 중합성 관능기는 제외된다.

<540> 일반식(D-19)에 있어서, X^{2D} , Y^{2D} 및 Z^{2D} 으로 표시되는 중합성 관능기를 갖지 않은 치환기로는 수소원자, 할로젠원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아세톡시기, 프로폭시 카보닐기 등의 에스테르기, 아릴기 등의 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로젠원자 등의 치환기를 갖고 있어도 좋다.

<541> 이핵성 이리듐 착체와 반응성 치환기를 갖는 일반식(D-19)의 화합물 사이의 반응에 의해 얻어진 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듐 착체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물은 중합성기 이외에 일반식(D-19)에 있어서의 반응성 치환기 X^{2D} , Y^{2D} 및 Z^{2D} 와 반응하는 기를 갖는 관능기를 가져야 한다. 본 발명에 따른 중합성 화합물의 제2 합성방법의 경우에 있어서, 일반식(D-17)에 있어서의 $R^1 \sim R^{32}$ 는 상기 단핵성 이리듐 착체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물과 반응하지 않는 기를 선택해야 한다.

<542> 상기 단핵성 이리듐 착체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물로는 중합성 산클로라이드 및 중합성 이소시아네이트가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 중합성 관능기는 라디칼 중합성 기, 양

이온 중합성 기, 음이온 중합성 기, 첨가중합성 기 및 축합중합성 기 중 어느 하나이어도 좋다. 이들 중에서, 라디칼 중합성 관능기가 바람직하다. 중합성 관능기의 예로는 비닐기, 알릴기, 알케닐기, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 메타크릴로일옥시에틸 카르바메이트 등의 우레탄 (메타)아크릴레이트기, 스티릴기 및 그 유도체, 및 비닐아미드기 및 그 유도체가 열거된다. 이들 중합성 관능기 중에서, 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기 및 우레탄 (메타)아크릴레이트기가 중합성의 관점에서 바람직하다. 구체적으로, 중합성 산클로라이드로는 아크릴 산 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드 등이 열거된다. 중합성 이소시아네이트로는 메타크릴로일 이소시아네이트 및 메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트 등이 열거된다.

<543> 본 발명의 화합물을 나타내는 일반식(D-1)과 같은 화학식은 금속착체구조를 나타내고, O-C-C-C-O는 공명구조를 나타낸다. 물론, 화학적으로 허용가능한 구조를 포함한다.

<544> 중합성 화합물(E-1)

<545> 일반식(E-1)에 있어서 X^E 로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 치환기는 중합성 관능기로서 탄소-탄소 이중결합을 갖는 치환기가 바람직하고, 그 예로는 비닐기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시에틸 카르바메이트 등의 우레탄 (메타)아크릴레이트기, 스티릴기 및 그 유도체, 및 비닐아미드기 및 그 유도체 등이 각각 열거된다. 이들 중합성 관능기 중에서, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 우레탄 (메타)아크릴로일 옥시기 및 스티릴기가 중합성의 관점에서 바람직하다. 이들 치환기가 결합되는 위치는 피콜린산 리간드의 3-, 4-, 5- 및 6-위치 중 어느 하나이어도 좋다.

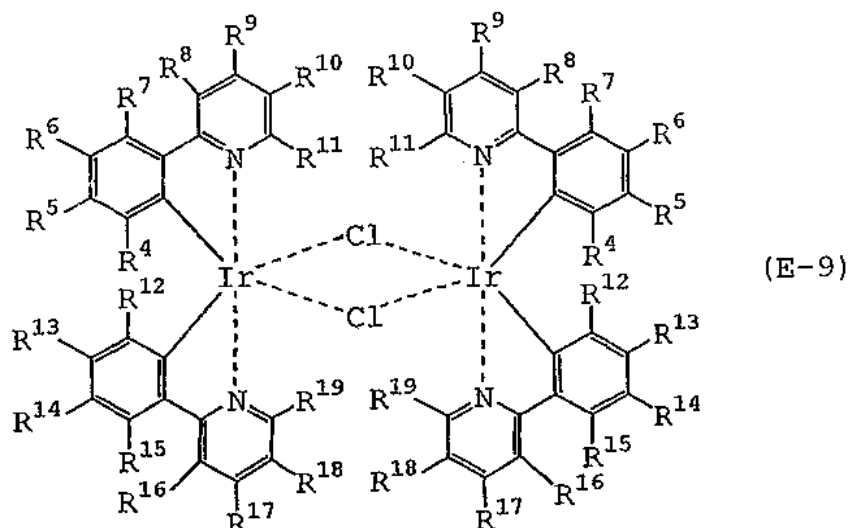
<546> 일반식(E-1) 및 (E-9)~(E-12)에 있어서, "1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기 기"는 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 한 특별히 한정하지 않는다. 이러한 유기기의 바람직한 예로는 탄소수 1~20개의 알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 아랄킬기 또는 아랄콕시기, 및 그 할로겐치환 유도체가 열거된다.

<547> 일반식(E-1)에 있어서의 R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 로는 수소원자, 할로겐원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡 시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아랄킬기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기 등의 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로겐원자 등의 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

<548> 일반식(E-1)에 있어서의 $R^4 \sim R^{19}$ 의 예로는 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 메틸술포네이트 기 등의 술폰산 에스테르기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀 기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아랄킬기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기 등의 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로겐원자, 니트로기 및 아미노기 등의 치환기를 더 갖고 있어도 좋다. 이들 중에서, 수소원자, 할로겐원자 및 탄소수 1~20 개의 알킬기가 바람직하다.

<549> 다음으로, 일반식(E-1)의 중합성 화합물의 합성방법의 예를 이하에 설명한다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되 는 것은 아니다.

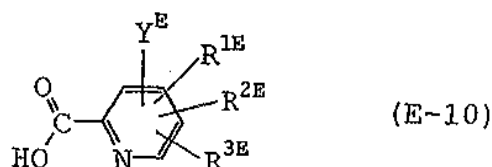
<550> 일반식(E-1)의 중합성 화합물의 제1 합성방법은 일반식(E-9)으로 표시되는 이핵성 이리듬 착체와 일반식(E-10)으로 표시되는 피콜린산 유도체를 반응시켜 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듬 착체를 중간체로서 얻은 후, 이 중간체의 반응성 치환기와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써, 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 제조하는 방법이다.



<551>

<552>

식중, R^4 ~ R^{19} 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.



<553>

<554>

식중, Y^E 는 반응성 치환기를 나타낸다. R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.

<555>

일반식(E-9)의 이핵성 이리듬 착체는 공지의 방법(S. Lamansky et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704 (2001))에 의해 합성될 수 있다. 일반식(E-9)에 있어서의 R^4 ~ R^{19} 로는 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 메틸술폰네이트기 등의 술폰산 에스테르기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아릴알킬기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기와 같은 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로젠원자, 니트로기 및 아미노기 등의 치환기를 갖고 있어도 좋다. 이들 중에서, 수소원자, 할로젠원자 및 탄소수 1~20개의 알킬기가 바람직하다.

<556>

일반식(E-10)에 있어서의 Y^E 는 반응성 치환기이고, 그 예로는 히드록시메틸기, 히드록시기, 메르캅토기 및 아미노기 등의 활성수소를 각각 갖는 기, 및 카르복실기가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 더욱이, 반응성 치환기는 보호기로 보호되어 있어도 좋다. 이 경우, 반응성 치환기가 보호기로 보호되어 있는 상태에서 그대로 반응을 행하여 단핵성 이리듬 착체를 얻은 후, 탈보호를 행하여, 중간체로서 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듬 착체를 얻는다. 그 후, 중간체의 반응성 치환기와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜, 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 얻는다. 반응성 치환기의 관능기로부터 상기 중합성 관능기는 제외된다.

<557>

일반식(E-10)에 있어서의 R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 로는 수소원자, 할로젠원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아릴알킬기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기와 같은 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로젠원자 등의 치환기를 더 갖고 있어도 좋다. 이들 중에서, 수소원자, 할로젠원자 및 탄소수 1~20개의 알킬기가 바람직하다.

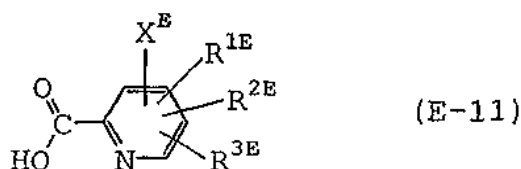
<558>

일반식(E-9)의 이핵성 이리듬 착체와 반응성 치환기를 갖는 일반식(E-10)의 화합물 사이의 반응에 의해 얻어진

반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듬 착체(중간체)와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물은 중합성기 이외에 일반식(E-10)에 있어서의 반응성 치환기 Y^E 와 반응하는 기를 갖는 관능기를 가져야 한다. 이러한 관능성기의 예로는 반응성 치환기 Y^E 가 히드록시메틸기 또는 히드록시기인 경우에는 이소시아네이트기 및 카르복실기가 열거되고, 또는 반응성 치환기 Y^E 가 메르캅토기 또는 아미노기인 경우에는 이소시아네이트기 및 산클로라이드($R-COCl$)가 열거된다. 한편, 일반식(E-19)에 있어서의 $R^4 \sim R^{19}$ 는 상기 단핵성 이리듬 착체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물과 반응하지 않는 기에서 선택되어야 한다.

<559> 상기 중간체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물에 있어서의 중합성 관능기는 중합성 관능기로서 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기가 바람직하고, 그 예로는 비닐기, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시에틸 카르바메이트 등의 우레탄 (메타)아크릴로일옥시기, 스티릴기 및 그 유도체, 비닐아미드기 및 그 유도체가 각각 열거된다. 이들 중합성 관능기 중에서, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 우레탄 (메타)아크릴로일옥시기 및 스티릴기가 중합성의 관점에서 바람직하다.

<560> 일반식(E-1)의 중합성 화합물의 제2 합성방법은 일반식(E-9)의 이핵성 이리듬 착체와 일반식(E-11)의 피콜린산 유도체를 반응시켜 단핵성 이리듬 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 직접 제조하는 방법이다.



<561>

<562> 식중, X^E 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 는 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다)

<563> 일반식(E-11)에 있어서의 X^E 는 중합성 관능기를 갖는 치환기이며, 중합성 관능기로서 탄소-탄소 결합을 갖는 치환기가 바람직하다. 그 예로는 메타크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시에틸카르바모일옥시기, 메타크릴로일옥시에틸카르바모일옥시메틸기, 비닐벤질옥시기, 메타크릴로일옥시에틸옥시카보닐기 등이 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

<564> 일반식(E-11)에 있어서의 R^{1E} , R^{2E} 및 R^{3E} 로는 수소원자, 할로젠원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아릴알킬기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기와 같은 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로젠원자 등의 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

<565> 중합성 화합물(F-1)

<566> 일반식(F-1)에 있어서 X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 치환기에 있어서, 중합성 관능기는 라디칼 중합성 기, 양이온 중합성 기, 음이온 중합성 기, 첨가중합성 기 및 축합중합성 기 중 어느 하나이어도 좋다. 이들 중에서, 라디칼 중합성 관능기가 바람직하다. 중합성 관능기의 예로는 비닐기, 알릴기, 알케닐기, 아크릴로일옥시기 및 메타크릴로일옥시기 등의 알케노일옥시기, 메타크릴로일옥시에틸 카르바메이트기 등의 우레탄 (메타)아크릴로일옥시기, 스티릴기 및 그 유도체, 비닐아미드기 및 그 유도체를 갖는 기가 각각 열거된다. 이들 중합성 관능기 중에서, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 우레탄 (메타)아크릴로일옥시기 및 스티릴기가 중합성의 관점에서 바람직하다.

<567> 일반식(F-1), (F-2), (F-12) 및 (F-15)~(F-21)에 있어서, "1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기"는 본 발명의 목적을 손상시키지 않으면 특별히 한정하지 않으며, 산소원자, 질소원자, 황원자 또는 할로젠원자 등의 헤테로원자를 가질 수 있다. 이러한 유기기의 바람직한 예로는 탄소수 1~20개의 알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴알킬기 또는 아릴콕시기 및 그 할로젠치환 유도체가 열거된다.

<568> 일반식(F-1), (F-2), (F-12) 및 (F-15)~(D-21)에 있어서 X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 이외에 Q^{1F} , Q^{2F} 및 Q^{3F} 로 표시되는 중합

성 관능기를 갖지 않은 치환기로는 수소원자, 할로겐원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 아랄킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기, 아릴기 등의 유기기가 열거된다. 이들 중에서, 수소원자, 할로겐원자, 탄소수 1~20개의 알킬기가 바람직하다.

<569>

일반식(F-1), (F-15) 및 (F-18)에 있어서의 $R^1 \sim R^{16}$ 으로는 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 메틸술포네이트기 등의 술폰산에스테르기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 아랄킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기, 아릴기 등의 유기기를 열거할 수 있고, 단 이들은 상술한 범위에 한정된다. 이들 유기기는 할로겐원자, 니트로기 및 아미노기 등의 치환기를 더 갖고 있어도 좋다. 이들 중에서, 수소원자, 할로겐원자 및 탄소수 1~20개의 알킬기가 바람직하다.

<570>

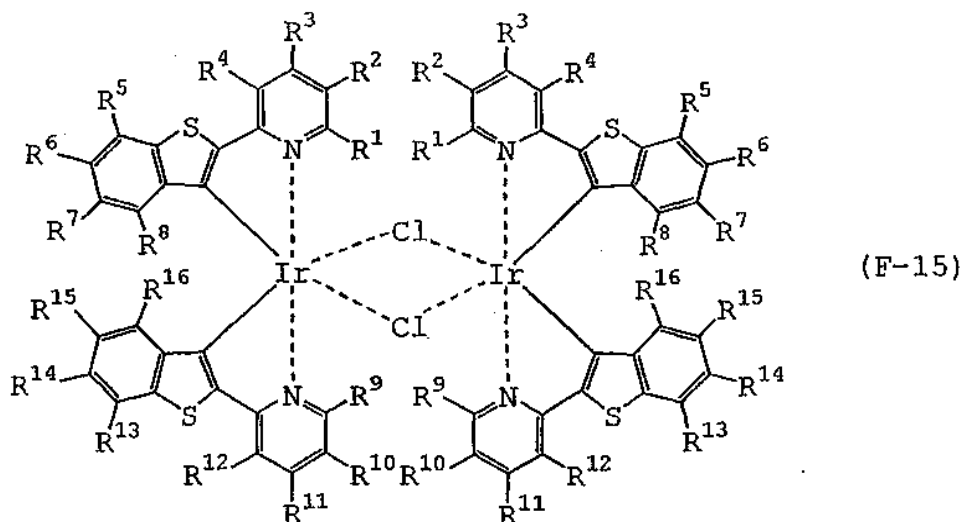
일반식(F-6) 및 (F-9)에 있어서의 "A"는 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 아크릴로일옥시기 또는 메타크릴로일옥시기를 함유하는 탄소수 3~20개의 유기기이다. 유기기는 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 산소원자, 니트로기, 황원자 또는 할로겐원자 등의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋다. 이러한 유기기의 바람직한 예로는 알킬기, 아릴기 및 아랄킬기가 열거된다. 또한, 이들 기는 이소시아네이트 결합을 갖고 있어도 좋다.

<571>

다음으로, 일반식(F-11)의 중합성 화합물의 합성방법의 예를 이하에 나타낸다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

<572>

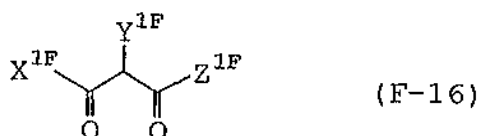
제1 합성방법은 일반식(F-15)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 일반식(F-16)으로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜, 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 제조하는 방법이다.



<573>

<574>

식중, $R^1 \sim R^{16}$ 은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기, 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.



<575>

<576>

식중, X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, 나머지 X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.

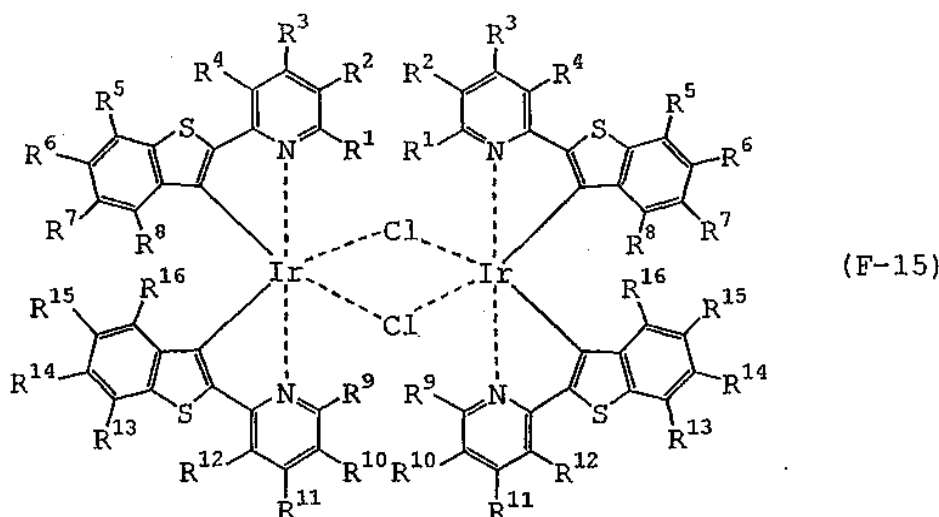
<577>

일반식(F-15)의 이핵성 이리듐 착체는 공지의 방법(S. Lamansky et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704

(2001))에 의해 합성될 수 있다. 일반식(F-15)에 있어서의 R^1 ~ R^{16} 의 예로는 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 메틸술폰네이트기 등의 술폰산 에스테르기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 벤질기 등의 아랄킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기와 같은 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로젠원자, 니트로기 및 아미노기 등의 치환기를 더 갖고 있어도 좋다. 이들 중에서, 수소원자, 할로젠원자 및 탄소수 1~20개의 알킬기가 바람직하다.

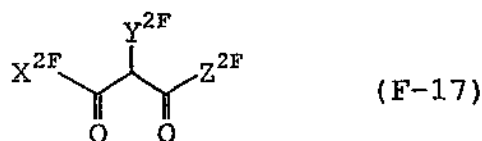
<578> 일반식(F-16)의 화합물의 치환기 X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 중 1개 이상은 중합성 관능기를 갖는 치환기이며, 일반식(F-1)에서 설명한 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반식(F-16)의 화합물의 치환기 X^{1F} , Y^{1F} 및 Z^{1F} 로 표시되는 중합성 관능기를 갖지 않은 치환기는 일반식(F-1)의 경우와 동일하다.

<579> 일반식(F-1)의 중합성 화합물의 제2 합성방법은 하기 일반식(F-15)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 하기 일반식(F-17)으로 표시되는 반응성 치환기를 갖는 화합물을 반응시켜 중간체로서 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듐 착체를 얻은 후, 이 중간체의 반응성 치환기와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 제조하는 방법이다.



<580>

<581> 식중, R^1 ~ R^{16} 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.



<582>

<583> 식중, X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 중 1개 이상은 반응성 치환기를 나타내고, 나머지 X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.

<584> 일반식(F-17)의 치환기 X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 중 1개 이상은 관능기를 갖는 반응성 치환기, 예컨대 히드록시기이다, 관능기의 예로는 히드록시기, 메르캅토기 및 아미노기 등의 활성수소를 각각 갖는 기, 및 카르복실기가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 관능기를 갖는 반응성 치환기의 예로는 히드록시기, 히드록시알킬기, 히드록시페닐기, 메르캅토기, 아미노기 등이 열거된다.

<585> 더욱이, 반응성 치환기는 보호기로 보호되어 있어도 좋다. 이 경우, 반응성 치환기가 보호기로 보호되어 있는 상태에서 그대로 반응을 행하여 단핵성 이리듐 착체를 얻은 후, 탈보호를 행하여, 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듐 착체를 중간체로서 얻는다. 그 후, 중간체의 반응성 치환기와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시켜, 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 얻는다. 반응성 치환기의 관능기로부터 상기 중합성 관능

기는 제외된다.

<586> 반응성 치환기 이외에, 일반식(F-19)의 화합물의 치환기 X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 이외에 치환기로는 수소원자, 할로젠원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기, 아릴기와 같은 유기기가 열거된다. 이들 치환기는 할로젠원자 등의 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

<587> 이핵성 이리듬 착체와 반응성 치환기를 갖는 일반식(F-17)의 화합물 사이의 반응에 의해 얻어진 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듬 착체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물은 중합성기 이외에 일반식(F-17)에 있어서의 반응성 치환기 X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 와 반응하는 기를 갖는 관능기를 가져야 한다. 이러한 관능성기의 예로는 반응성 치환기 X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 가 히드록시메틸기 또는 히드록시기 등의 히드록시기를 함유하는 기인 경우에는 이소시아네이트기 및 카르복실기가 열거되고, 또는 반응성 치환기 X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 가 메르캅토기 또는 아미노기를 함유하는 기인 경우에는 이소시아네이트기 및 산클로라이드(R-COCl)가 열거되고, 또는 반응성 치환기 X^{2F} , Y^{2F} 및 Z^{2F} 가 카르복실기를 함유하는 기인 경우에는 히드록시기가 열거된다.

<588> 일반식(F-1)의 중합성 화합물의 제2 합성방법의 경우에는, 일반식(F-15)에 있어서의 $R^1 \sim R^{16}$ 은 상기 단핵성 이리듬 착체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물과 반응하지 않는 기에서 선택되어야 한다.

<589> 상기 단핵성 이리듬 착체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물로는 중합성 산클로라이드 및 중합성 이소시아네이트가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 이들 화합물에 있어서, 중합성 관능기는 라디칼 중합성 기, 양이온 중합성 기, 음이온 중합성 기, 첨가중합성 기 및 축합중합성 기 중 어느 하나이어도 좋다. 이들 중에서, 라디칼 중합성 관능기가 바람직하다. 중합성 관능기는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기가 바람직하다. 그 예로는 비닐기, 알릴기, 알케닐기, 아크릴로일옥시기 및 메타크릴로일옥시기 등의 알케노일옥시기, 메타크릴로일옥시에틸 카르바메이트기 등의 우레탄 (메타)아크릴로일옥시기, 스티릴기 및 그 유도체, 비닐아미드기 및 그 유도체가 열거된다. 이들 중합성 관능기 중에서, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기 및 우레탄 (메타)아크릴로일옥시기가 중합성의 관점에서 바람직하다. 구체적으로, 중합성 산클로라이드의 예로는 아크릴산 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드 등이 열거된다. 중합성 이소시아네이트로는 메타크릴로일 이소시아네이트 및 메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트 등이 열거된다.

<590> 본 발명의 화합물을 나타내는 일반식(F-1)과 같은 화학식은 금속착체구조를 나타내고, O-C-C-O는 공명구조를 나타낸다. 물론, 화학적으로 허용가능한 구조를 포함한다.

<591> 중합성 화합물(G-1)

<592> 일반식(G-1)에 있어서 L로 표시되는 1가의 음이온성 두자리 리간드는 분자 내에 피리딘환, 카보닐기 또는 이민기 등의 비이온성 배위부위와, 페닐기, 히드록시기 또는 카르복실기 등의 1개의 수소이온의 제거에 의해 1가의 음이온성 배위부위가 될 수 있는 부위를 갖는 화합물, 또는 β -디케톤 등의 1개의 수소이온을 제거함으로써 전체가 1가의 음이온성기로 될 수 있는 2개의 배위부위를 갖는 배위구조를 갖는 화합물로부터 1개의 수소원자를 제거함으로써 얻을 수 있는 1가의 음이온 화합물이다. 이들 화합물 중에서, 2개의 배위자리에 1개의 이리듬원자가 배위된 화합물인 경우에, 이리듬원자를 포함하여 5원환 또는 6원환 구조를 형성할 수 있는 화합물이 바람직하다. 이러한 바람직한 화합물로는 2-페닐피리딘, β -디케톤, 피콜린산, N-알킬살리실아민, 8-히드록시퀴놀린 및 그 유도체로부터 1개의 수소이온이 제거함으로써 유도된 1가의 음이온성 화합물이 열거된다. 이들 두자리 리간드 중에서, β -디케톤, 피콜린산 및 N-알킬살리실아민으로부터 1개의 수소이온이 제거함으로써 유도된 1가의 음이온성 화합물이 발광특성의 점에서 바람직하다.

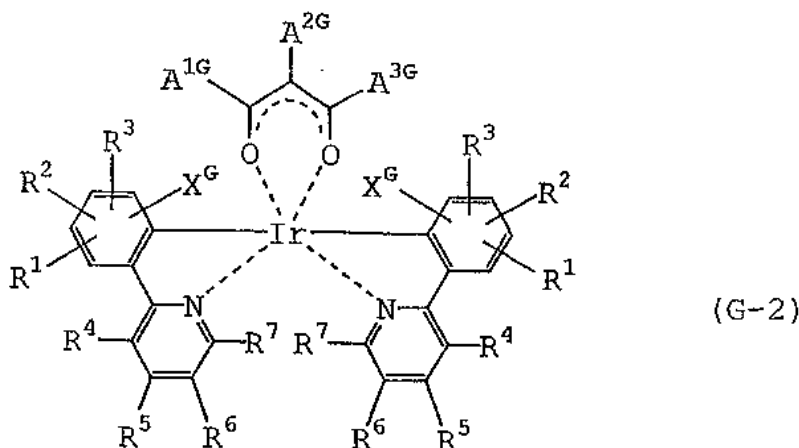
<593> 일반식(G-1)에 있어서의 X^G 로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 치환기에 있어서, 중합성 관능기는 라디칼 중합성 기, 양이온 중합성 기, 음이온 중합성 기, 첨가중합성 기 및 축합중합성 기 중 어느 하나이어도 좋다. 이들 중에서, 라디칼 중합성 관능기가 바람직하다. 중합성 관능기는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기가 바람직하다. 그 예로는 비닐기, 알릴기, 알케닐기, 아크릴로일옥시기 및 메타크릴로일옥시기 등의 알케노일옥시기, 메타크릴로일옥시에틸 카르바메이트기 등의 우레탄 (메타)아크릴로일옥시기, 스티릴기 및 그 유도체, 비닐아미드기 및 그 유도체가 열거된다. 중합성 관능기 중에서, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 우레탄 (메타)아크릴레이트기 및 스티릴기가 중합성의 관점에서 바람직하다. 구체적으로, 중합성 관능기를 갖는 치환기로는 메타크릴로일

옥시기, 메타크릴로일옥시에틸 카르바모일옥시기 및 비닐벤질옥시기 등이 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 이들 치환기가 결합되는 위치는 페닐피리딘 리간드의 3-, 4-, 5- 및 6-위치 중 어느 하나이어도 좋다.

<594> 일반식(G-1), (G-2), (G-6), (G-7), (G-9) 및 (G-10)에 있어서, 각각의 일반식에 있어서 "1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기"는 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 한 특별히 한정하지 않는다. 이러한 유기기의 바람직한 예로는 탄소수 1~20개의 알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 아랄킬기 또는 아랄콕시기, 및 그 할로겐치환 유도체가 열거된다.

<595> 일반식(G-1)에 있어서의 $R^1 \sim R^7$ 의 예로는 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 메틸술포네이트기 등의 술폰산 에스테르기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아랄킬기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기와 같은 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로겐원자, 니트로기 및 아미노기 등의 치환기를 더 갖고 있어도 좋다. 이들 중에서, 수소원자, 할로겐원자 및 탄소수 1~20개의 알킬기가 바람직하다. 일반식(G-1)에 있어서 2개의 페닐피리딘기에 결합된 2세트의 $R^1 \sim R^7$ 는 동일한 것으로 설명하였지만, 다른 페닐피리딘 골격에 대해서 달라도 좋은 것을 물론이다.

<596> 일반식(G-1)의 화합물 중에서, L로 표시되는 1가의 음이온성 두자리 리간드가 β -디케톤으로부터 1개의 수소가 온이 제거됨으로써 유도된 화합물인 경우의 화합물은 일반식(G-2)으로 표시된다.



<597>

<598> 식중, A^{1G} , A^{2G} 및 A^{3G} 는 독립적으로 수소원자, 할로겐원자 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다. X^G 는 중합성 관능기를 갖는 치환기를 나타내고, $R^1 \sim R^7$ 은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.

<599> 일반식(G-2)에 있어서의 A^{1G} , A^{2G} 및 A^{3G} 의 예로는 수소원자, 할로겐원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 아밀기 및 헥실기 등의 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소부톡시기 및 tert-부톡시기 등의 알콕시기, 아랄킬기, 아세톡시기, 프로폭시카보닐기 등의 에스테르기와 같은 유기기가 열거된다. 이들 유기기는 할로겐원자와 같은 치환기를 더 갖고 있어도 좋다.

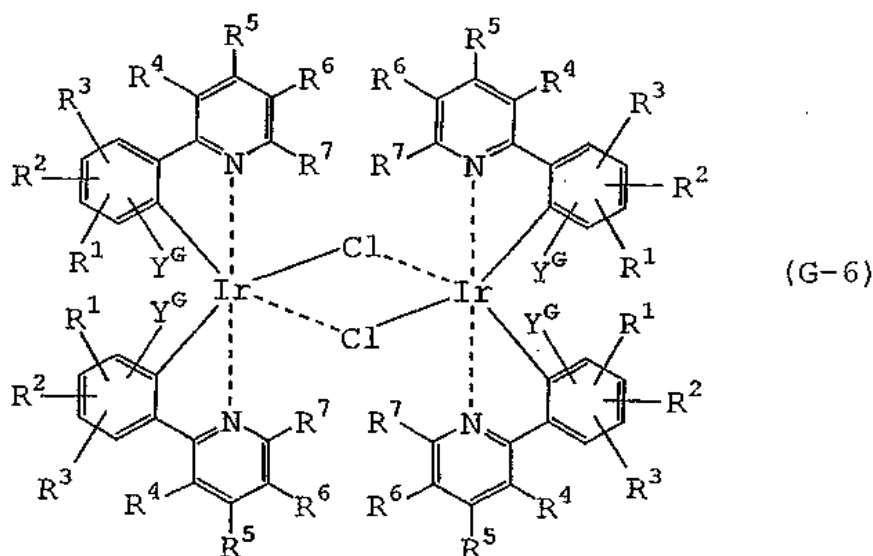
<600> 일반식(G-2)에 있어서, X^G 및 $R^1 \sim R^7$ 으로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 치환기는 일반식(G-1)의 것과 동일하다.

<601> 본 발명의 화합물을 나타내는 일반식(G-1)과 같은 화학식은 금속착체구조를 나타내고, 일반식(G-1)과 같은 화학식에 있어서의 O-C-C-O는 공명구조를 나타낸다. 물론, 화학적으로 허용가능한 구조를 포함한다.

<602> 다음으로, 일반식(G-1)의 중합성 화합물의 제1 합성방법의 예를 이하에 설명한다.

<603> 중합성 화합물의 제1 합성방법은 일반식(G-6)으로 표시되는 반응성 치환기를 갖는 이핵성 이리듐 착체와 1개의 수소이온의 제거에 의해 1가의 음이온성 두자리 리간드가 될 수 있는 화합물을 반응시켜, 반응성 치환기를 갖는 단핵성 이리듐 착체를 중간체로서 얻은 후, 중간체의 반응성 치환기와 중합성 관능기를 갖는 화합물을 반응시킴

으로써, 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 제조하는 방법이다.



<604>

<605> 식중, Y^G 는 반응성 관능기를 갖는 치환기이고, $R^1 \sim R^7$ 은 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.

<606> 일반식(G-6)의 이핵성 이리듐 착체는 공지의 방법(S. Lamansky et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704 (2001))에 의해 합성될 수 있다.

<607> 일반식(G-6)에 있어서의 Y^G 는 반응성 관능기를 갖는 치환기이고, 그 예로는 수소원자, 메르캅토기, 아미노기 및 카르복실기가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 반응성 관능기를 갖는 치환기 Y^G 는 상기 관능기 그 자체이어도 좋고, 또는 히드록시메틸기 등의 관능기를 갖는 치환기이어도 좋다. Y^G 의 반응성 관능기는 보호기로 보호되어 있어도 좋다. 이 경우, 반응성 치환기가 보호되어 있는 착체 또는 화합물을 그대로 사용하여 반응을 행하여 1가의 음이온성 두자리 리간드 L을 갖는 단핵성 이리듐 착체를 얻은 후, 탈보호를 행하여 반응성 관능기를 함유하는 치환기 Y^G 를 갖는 단핵성 이리듐 착체를 중간체로서 얻는다. 중간체의 반응성 치환기와 중합성 관능기를 갖는 화합물 사이의 반응을 더 행하여 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 얻는다. 반응성 치환기의 관능기로부터 상기 중합성 관능기는 제외된다.

<608> 일반식(G-6)에 있어서, $R^1 \sim R^7$ 은 일반식(G-1)에서의 것과 동일하다. 일반식(G-1)에서와 같이, 4개의 페닐피리딘 골격에 결합된 4세트의 $R^1 \sim R^7$ 은 다른 페닐피리딘 골격에 대해서 달라도 좋다.

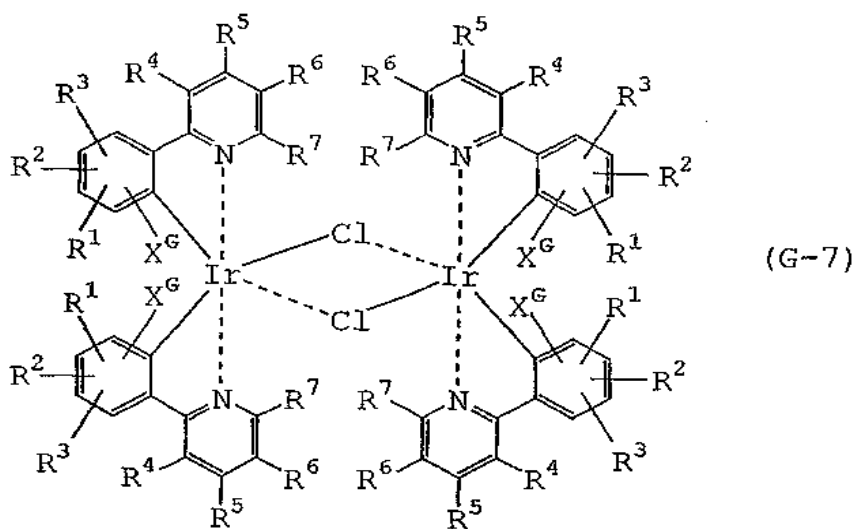
<609> 1개의 수소이온의 제거에 의해 1가의 음이온성 두자리 리간드가 될 수 있는 화합물의 예로는 2-페닐피리딘, β -디케톤, 피콜린산, N-알킬살리실아민, 8-히드록시퀴놀린 및 그 유도체가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

<610> 일반식(G-6)의 반응성 관능기를 함유하는 치환기를 갖는 이핵성 이리듐 착체와 1개의 수소이온의 제거에 의해 1가의 음이온성 두자리 리간드가 될 수 있는 화합물 사이의 반응에 의해 얻어진 반응성 관능기를 함유하는 치환기 Y^G 를 갖는 단핵성 이리듐 착체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물은 중합성기 이외에, 일반식(G-6)에 있어서의 반응성 관능기를 갖는 치환기 Y^G 와 반응하는 관능기를 갖고 있어야 한다. 일반식(G-6)에 있어서의 $R^1 \sim R^7$ 은 상기 단핵성 이리듐 착체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물과 반응하지 않는 기에서 선택되어야 한다.

<611> 상기 중간체와 반응하는 중합성 관능기를 갖는 화합물의 예로는 중합성 산클로라이드, 중합성 알킬 할로젠화물

및 중합성 이소시아네이트가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 중합성 관능기는 라디칼 중합성 기, 양이온 중합성 기, 음이온 중합성 기, 첨가중합성 기 및 축합중합성 기 중 어느 하나이어도 좋다. 이들 중에서, 라디칼 중합성 관능기가 바람직하다. 중합성 관능기로는 탄소-탄소 이중결합을 갖는 기가 바람직하다. 그 예로는 비닐기, 알릴기, 알케닐기, 아크릴로일옥시기 및 메타크릴로일옥시기 등의 알케노일옥시기, 메타크릴로일옥시에틸 카르바메이트 등의 우레탄 (메타)아크릴로일옥시기, 스티릴기 및 그 유도체, 비닐아미드기 및 그 유도체가 열거된다. 중합성 관능기 중에서, 아크릴로일옥시기, 메타크릴로일옥시기, 우레탄 (메타)아크릴로일옥시기 및 스티릴기가 중합성의 관점에서 바람직하다. 구체적으로, 중합성 산클로라이드로는 아크릴산 클로라이드, 메타크릴산 클로라이드 등이 열거된다. 중합성 알킬 할로겐화물로는 비닐벤질 클로라이드가 열거된다. 중합성 이소시아네이트로는 메타크릴로일 이소시아네이트 및 메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트가 열거된다.

<612> 일반식(G-1)의 중합성 화합물의 제2 합성방법은 중합성 관능기를 갖는 일반식(G-7)으로 표시되는 이핵성 이리듐 착체와 1개의 수소이온의 제거에 의해 1가의 음이온성 두자리 리간드가 될 수 있는 화합물을 반응시켜 단핵성 이리듐 착체부분을 함유하는 중합성 화합물을 직접 제조하는 방법이다.



- <613>
- <614> 식중, X^G 는 중합성 관능기를 갖는 치환기이고, $R^1 \sim R^7$ 은 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 니트로기, 아미노기, 술폰산기, 술폰산 에스테르기 또는 1개 이상의 헤테로원자를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20개의 유기기를 나타낸다.
- <615> 일반식(G-7)에 있어서, X^G 으로 표시되는 중합성 관능기를 갖는 치환기는 일반식(G-1)에서와 동일한 의미이다. $R^1 \sim R^7$ 는 일반식(G-1)의 것과 동일한 의미이다.
- <616> 1개의 수소이온의 제거에 의해 1가의 음이온성 두자리 리간드가 될 수 있는 화합물의 예로는 2-페닐피리딘, β -디케톤, 피콜린산, N-알킬살리실아민, 8-히드록시퀴놀린 및 그 유도체가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- <617> 본 발명의 폴리머 발광재료에 사용되는 중합성 발광 화합물을 함유하는 조성물은 전자수송층을 형성하는 전자수송 화합물을 함유해도 좋다. 전자수송 화합물로는 퀴놀리놀 유도체 금속착체, 옥사디아졸 유도체 및 트리아졸 유도체 등의 공지의 전자수송재료가 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 전자수송재료는 단독으로 사용되어도 좋고, 또는 다른 전자수송재료와 혼합하여 사용되어도 좋다.
- <618> 본 발명의 폴리머 발광재료에 사용되는 중합성 발광 화합물을 함유하는 조성물에 함유된 전자수송 화합물은 중합성의 전자수송재료이어도 좋다. 중합성의 전자수송 화합물이 본 발명의 폴리머 발광재료에 사용되는 중합성 발광 화합물을 함유하는 조성물의 선택시 자유도가 증가하기 때문에 더욱 바람직하다.
- <619> 중합성 전자수송 화합물의 예로는 Alq_3 (트리퀴놀리놀 알루미늄) 등의 퀴놀리놀 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체 등의 상술한 공지의 전자수송 화합물에 (메타)아크릴기, 비닐기, 스티릴기, 이소시아네이트기 또는

티오시아네이트기 등의 중합성 관능기 중 1개 이상이 결합하여 이루어진 화합물이 열거된다. 구체예로는 비스퀴놀리놀 메타크릴로일옥시 퀴놀리놀 알루미늄, 퀴놀리놀 비스메타크릴로일옥시 퀴놀리놀 알루미늄, 메타크릴로일옥시 옥사디아졸, 스티릴 옥사디아졸, 비스스티릴 옥사디아졸 등이 열거된다. 중합성 전자수송 화합물의 경우에는, 퀴놀리놀 비스메타크릴로일옥시 퀴놀리놀 알루미늄 및 비스스티릴 옥사디아졸 등의 가교중합성 전자수송 화합물이 바람직하다.

<620> 본 발명의 폴리머 발광재료에 사용되는 중합성 발광 화합물을 함유하는 조성물은 다른 중합성 화합물을 함유해도 좋다. 조성물 중에 다른 중합성 화합물이 존재하는 것은 조성물의 선택의 자유를 증가시키므로 바람직하다.

<621> 다른 중합성 화합물은 본 발명의 폴리머 발광재료의 발광을 억제하지 않는 것이면 특별히 한정하지 않는다. 그 예로는 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 스티렌, 스티벤 등이 열거된다. 다른 중합성 화합물의 경우에, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 스티벤 등의 가교화합물이 바람직하다.

<622> 본 발명의 폴리머 발광재료에 사용되는 중합성 조성물은 중합개시제를 함유해도 좋다. 중합개시제는 상술한 중합성 관능기의 중합을 개시할 수 있는 것이면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 중합성 관능기의 중합 메카니즘에 따라서, 라디칼 중합개시제, 양이온성 중합개시제, 음이온성 중합개시제 등이 사용될 수 있다. 라디칼 중합개시제가 바람직하다. 또한, 메카니즘의 활성에 따라 중합개시제를 열중합개시제와 광중합개시제로 분류하여 사용할 수 있다. 여기서 사용되는 광중합개시제란 가시광선, 자외선, 전자선 및 감마선 등의 활성광선에 의해 중합을 개시하는 것을 말한다.

<623> 열라디칼 중합개시제의 예로는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 및 2,2'-아조비스이소발레로니트릴 등의 아조화합물류, 메틸에틸케톤 퍼옥시드, 메틸이소부틸케톤 퍼옥시드 및 시클로헥산 퍼옥시드 등의 케톤 퍼옥시드류, 벤조일 퍼옥시드, 테카노일 퍼옥시드 및 라우로일 퍼옥시드 등의 디알킬 퍼옥시드류, 디쿠밀퍼옥시드, t-부틸쿠밀 퍼옥시드 및 디-t-부틸 퍼옥시드 등의 디알킬 퍼옥시드류, 1,1-비스(t-헥실퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-디-t-부틸퍼옥시시클로헥산 및 2,2-(디-t-부틸퍼옥시)부탄 등의 퍼옥시 케탈류, t-부틸 퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시이소부티레이트, 디-t-부틸 퍼옥시헥사히드로테레프탈레이트, 디-t-부틸 퍼옥시아젤레이트, t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시아세테이트, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, 디-t-부틸 퍼옥시트리메틸아디페이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-헥실퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 등의 알킬 퍼옥시에스테르류, 디이소프로필 퍼옥시다카보네이트, 디-sec-부틸 퍼옥시다카보네이트 및 t-부틸 퍼옥시이소프로필카보네이트 등의 퍼카보네이트류가 열거된다.

<624> 광학라디칼 중합개시제의 예로는 아세토페논, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 디에톡시아세토페논, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)-페닐]-2-몰포리노-1-프로판, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰포리노페닐)-1-부탄 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온 등의 아세토페논 유도체류, 벤조페논, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논 및 4-트리메틸실릴벤조페논 등의 벤조페논 유도체류, 4-벤조일-4'-메틸디페닐술피드, 벤조인, 벤조인에틸에테르, 벤조인프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 및 벤조인이소프로필에테르 등의 벤조인 유도체류, 메틸페닐글리옥살레이트, 벤조인디메틸케탈, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥시드 등이 열거된다.

<625> 중합성 개시제의 사용량은 본 발명의 중합성 조성물의 중량에 대해서 0.001~5질량%, 바람직하게는 0.01~1질량% 범위 내이다.

<626> 본 발명의 발광 화합물을 1개 이상 함유하는 중합성 조성물은 도포법에 의해 베이스로서 제공되는 층 상에 막형상으로 형성될 수 있다. 베이스로서 제공되는 층은 유기발광소자의 구성에 따라서 변화될 수 있다. 도 1에 나타난 소자의 경우에는, 홀수층(3)이 베이스층으로서 제공되고, 실시예 19~22에서는 ITO애노드가 베이스층으로서 제공된다. 1개 이상의 본 발명의 발광 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 베이스층 상에 도포할 때에는 그 조성물을 용제로 희석한 후 도포해도 좋다. 용제로 희석함으로써 조성물의 점도를 저감시킬 수 있어 막두께를 줄일 수 있다. 사용되는 용제는 중합 전, 중합 중 또는 중합 후에 가열 또는 감압 등의 처리에 의해 제거될 수 있다.

<627> 일괄적으로 한정하지 않지만, 본 발명의 폴리머 발광재료로 이루어진 발광층의 두께는 1nm~10 μ m이 바람직하고, 5nm~1 μ m가 더욱 바람직하다.

<628> 본 발명의 유기발광소자의 발광재료를 함유하는 층은, 폴리머 발광재료를 함유하는 조성물을 유기 EL소자용 베

이로서 제공되는 층 상에 막형상으로 형성(예컨대, 도포)하거나, 또는 1개 이상의 발광 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 유기 EL소자용 베이스로서 제공되는 층 상에 막형상으로 형성한 후, 이것을 중합하여 폴리머를 형성함으로써 제조될 수 있다.

- <629> 여기서 사용되는 유기발광소자의 발광재료를 함유하는 층이란 (1) 발광재료를 함유하는 층, (2) 홀수송재료, 발광재료 및 전자수송재료를 함유하는 층, (3) 홀수송재료 및 발광재료를 함유하는 층, 또는 (4) 발광재료 및 전자수송재료를 함유하는 층을 의미한다.
- <630> 폴리머 발광재료가 가교구조를 갖는 경우에는, 중합에 의해 얻어진 폴리머를 통상의 조건 하에서 막으로 형성하는 것이 어렵다. 2개 이상의 중합성 관능기를 갖는 가교성 화합물을 용액중합법으로 단독중합하는 경우, 가교폴리머가 불용물로서 용제 중에 석출된다. 그러므로, 막형상의 가교폴리머는 중합성 발광 화합물을 용제 또는 다른 액상 모노머에 용해시키고, 스핀코트법, 딥코트법 및 잉크젯트인쇄법 등의 인쇄법, 스크린인쇄법, 및 마이크로 그라비아법으로 막을 형성한 후 중합함으로써 제조될 수 있다.
- <631> 가교성 화합물을 다량의 단관능 모노머와 공중합한 경우, 용제에 가용인 코폴리머를 얻을 수 있고, 액상으로 유기발광소자의 기판 상에 도포할 수 있다. 이 경우, 단관능 모노머의 사용량은 가교성 화합물에 대해서 과잉량으로 사용되어야 한다.
- <632> 본 발명의 유기발광소자에 있어서, 발광층의 양측 또는 한측에 홀수송층 및 전자수송층을 형성함으로써 소자의 발광효율 및/또는 내구성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- <633> 홀수송층을 형성하는 홀수송재료로는, 트리페닐아민 유도체, 예컨대 TPD(N,N'-디페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-비페닐-4,4'-디아민), α -NPD(4,4'-비스 [N-(1-나프틸)-N-페닐아미노]비페닐) 및 m-MTDATA(4,4',4"-트리스(3-메틸페닐페닐아미노)트리페닐아민), 및 폴리비닐카르바졸 등의 공지의 홀수송재료를 사용할 수 있다. 이들 홀수송재료는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 다른 홀수송재료와 혼합 또는 적층하여 사용해도 좋다. 또한, 홀수송층의 두께는 홀수송층의 전도율에 따라 변화하므로 일괄적으로 한정할 수 없다. 그러나, 바람직하게는 10nm~10 μ m, 더욱 바람직하게는 10nm~1 μ m이다.
- <634> 전자수송층을 형성하는 전자수송재료로는, 퀴놀리놀 유도체 금속착체, 예컨대 Alq₃(트리퀴놀리놀 알루미늄), 옥사디아졸 유도체 및 트리아졸 유도체 등의 공지의 전자수송재료를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 전자수송재료는 단독으로 사용해도 좋고, 또는 다른 전자수송재료와 혼합 또는 적층하여 사용해도 좋다. 또한, 전자수송층의 두께는 전자수송층의 전도율에 따라 변화하므로 일괄적으로 한정할 수 없다. 그러나, 바람직하게는 10nm~10 μ m, 더욱 바람직하게는 10nm~1 μ m이다.
- <635> 상기 발광층에 사용되는 발광재료, 홀수송재료 및 전자수송재료는 각 층을 형성하는데 단독으로 사용될 수 있다. 또한, 폴리머재료는 각 층을 형성하는데 바인더로서 사용되어도 좋다. 이러한 목적을 위해 사용되는 폴리머 재료로는 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리페닐렌옥사이드 등이 열거된다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.
- <636> 상기 발광층에 사용되는 발광재료, 홀수송재료 및 전자수송재료는 저항가열 증착법, 전자선 증착법, 스퍼터링법, 코트법, 용액코트법 및 인쇄법 등의 각종의 방법을 사용하여 막으로 형성될 수 있으며, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 저분자량 화합물의 경우에는, 저항가열 증착법 및 전자선 증착법이 주로 사용된다. 폴리머 재료인 경우에는, 캐스팅법 및 용액캐스팅법이 주로 사용된다.
- <637> 본 발명의 유기발광소자의 애노드재료로는 ITO(산화인듐주석), 산화주석, 산화아연, 도전성 폴리머, 예컨대 폴리티오펜, 폴리피롤 및 폴리아닐린 등의 공지의 투명도전재료를 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 이러한 투명도전재료로 이루어진 전극의 표면저항은 1~50 Ω /□(옴/스퀘어)가 바람직하다. 이러한 애노드재료는 전자선 증착법, 스퍼터링법, 화학반응법 및 코트법 등의 각종의 방법에 의해 막으로 형성될 수 있다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 애노드의 두께는 50~300nm가 바람직하다.
- <638> 주입장벽을 완하시킬 목적으로, 애노드와 홀수송층 사이 또는 애노드와 이 애노드에 인접하여 적층된 유기층 사이에 완충층이 삽입되어 있어도 좋다. 완충층으로는, 동 프탈로시아닌 및 폴리에틸렌 디옥시티오펜 등의 공지의 재료가 사용될 수 있다 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.
- <639> 본 발명의 유기발광소자의 캐소드재료로는, Al, Mg-Ag합금, Ca 등의 알칼리토금속, Al-Ca 등의 Al과 알칼리금속의 합금 등의 공지의 캐소드재료가 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되지 않는다. 이들 캐소드재료의 막을 형성하는 방법으로는, 저항가열 증착법, 전자선 증착법, 스퍼터링법, 이온플레이팅법 등이 사용될 수

있다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 캐소드의 두께는 10nm~1μm이 바람직하고, 50~500nm가 더욱 바람직하다.

<640> 전자주입효율을 향상시킬 목적으로, 캐소드와 전자수송층 사이 또는 캐소드와 이 캐소드에 인접하여 적층된 유기층 사이에 두께 0.1~10nm의 절연층이 삽입되어 있어도 좋다. 절연층으로는, 리튬플루오라이드, 마그네슘플루오라이드, 마그네슘옥사이드, 알루미늄 등의 공지의 캐소드재료가 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

<641> 더욱이, 홀이 발광층을 통과하는 것을 억제하고, 발광층 내에서 전자와 효율적으로 재결합시키기 위해서, 발광층의 캐소드측에 인접하여 홀블럭층이 형성되어 있어도 좋다. 이러한 홀블럭층을 형성하기 위해서, 트리아졸 유도체 및 옥사디아졸 유도체 등의 공지의 재료가 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

<642> 본 발명의 유기발광소자의 기관으로는, 발광재료의 발광과장에 대해서 투명한 절연성 기관을 사용할 수 있다. 이러한 것으로는, 유리외에, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 및 폴리카보네이트 등의 투명 플라스틱 등의 공지의 재료가 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

<643> 본 발명의 유기발광소자는 공지의 방법으로 매트릭스방식 또는 세그먼트방식 화소를 구성할 수 있다. 또한, 화소를 형성하지 않고 백라이트로서 사용될 수 있다.

<644> 그러나, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

실시예

<646> 이하, 본 발명에 대해서 대표적인 예를 참조하여 상세히 설명한다. 그러나, 그 예들은 설명을 위한 단순한 예시이며, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

<647> <측정장치 등>

<648> 1) ¹H-NMR

<649> JNM EX270(JEOL, Ltd. 제품)

<650> 270MHz

<651> 용제: 클로로포름-d₁ 또는 디메틸설폭시드-d₆

<652> 2) GPC측정(분자량측정)

<653> 컬럼 : Shodex KF-G + KF804L + KF802 + KF801

<654> 용출액 : 테트라히드로푸란(THF)

<655> 온도 : 40℃

<656> 검출기 : RI(Shodex RI-71)

<657> 3) 원소분석기

<658> Model CHNS-932(LECO사 제품)

<659> 4) ICP 원소분석

<660> ICPS 8000(시마즈사 제품)

<661> <시약류>

<662> 특별히 나타내지 않은 한 시판품(특급)을 정제하지 않고 사용하였다.

<663> 실시예 1: 중합성 화합물 Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂의 합성

<664> (1) 2-(3-메톡시페닐)피리딘(3-MeO-PPy)를 통상의 방법으로 합성하였다.

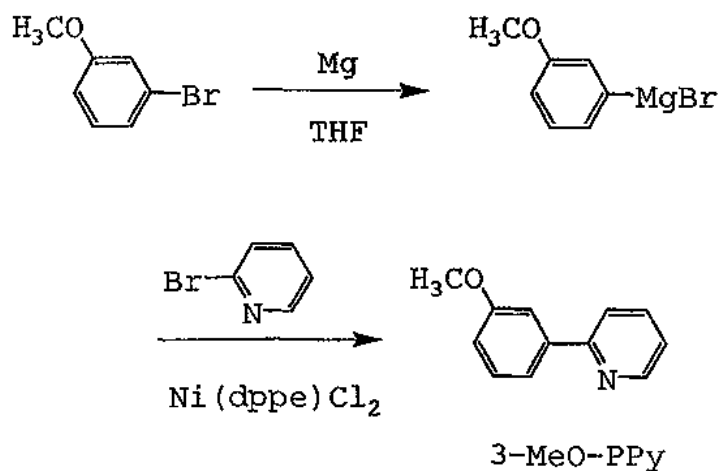
<665> 즉, 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 아르곤 기류 하에서 건조 테트라히드로푸란(THF) 중에서 마그네슘 3.4g을 사용하여 통상의 방법으로 3-브로모아니솔 22.4g(120mmol)으로부터 (3-메톡시페닐)마그네슘 브로마이드를 합성

하였다. 이것을 건조 THF용액에 2-브로모피리딘 15.8g(100mmol)과 (1,2-비스(디페닐포스피노)-에탄)디클로로니켈(II)(Ni(dppe)Cl₂) 1.8g을 용해시킨 용액에 서서히 첨가하고, 그 혼합물을 50℃에서 1시간 교반하였다. 이 반응혼합물에 5% 염산수용액 250ml을 가한 후, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하여 목적한 물질을 얻고, 그 유기층은 감압 하에서 증류하였다. 2-(3-메톡시페닐)피리딘(3-MeO-PPy) 17.4g(93.9mmol)을 무색 투명한 액체로 얻었다. CHN원소분석 및 ¹H-NMR로 확인하였다.

<666> ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 8.68(d, 1H), 7.72(m, 2H), 7.59(s, 1H), 7.54(d, 1H), 7.37(t, 1H), 7.22(d, 1H), 6.97(d, 1H), 3.89(s, 3H)

<667> 원소분석 Calcd: C 77.81, H 5.99, N 7.56

<668> Found: C 77.44, H 6.01, N 7.53



<669>

<670> (2) 그 다음, 이렇게 하여 얻어진 3-MeO-PPy와 트리스(아세틸아세토네이트)이리듐 (III)(Ir(acac)₃)를 하기 반응스킴에 나타내었듯이 고온에서 반응시켜, 트리스[2-(3-메톡시페닐)피리딘]이리듐(III)(Ir(3-MeO-PPy)₃)를 합성하였다.

<671> 즉, 3-MeO-PPy 5.00g(27.0mmol)과 Ir(acac)₃ 2.0g(4.1mmol)을 글리세롤 200ml 중에서 250℃에서 9시간 반응시킨 다음, 컬럼크로마토그래피를 사용하여 정제하여, Ir(3-MeO-PPy)₃ 0.400g(0.54mmol)을 황색 분말로 얻었다.

<672> 상술한 과정을 8회 반복하여 Ir(3-MeO-PPy)₃를 총 3.20g(4.32mmol) 얻었다.

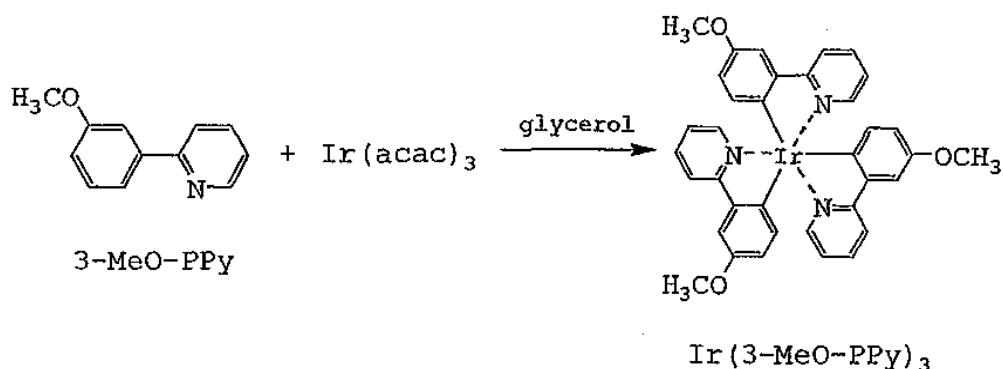
<673> 생성물을 ¹H-NMR 및 CHN원소분석으로 확인하였다.

<674> ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 7.82(d, 3H), 7.56(t, 3H), 7.53(s, 3H), 7.25(d, 3H), 6.84(t, 3H), 6.67(d, 3H), 6.60(d, 3H), 3.80(s, 9H)

<675> 원소분석 Calcd: C 58.05, H 4.06, N 5.64

<676>

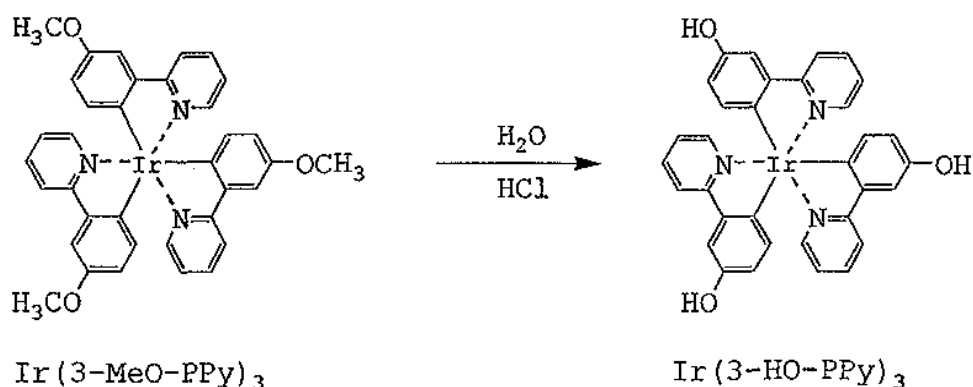
Found: C 57.60, H 4.17, N 5.57



<677>

<678>

(3) 이렇게 하여 얻어진 Ir(3-MeO-PPy)₃를 통상의 방법으로 염산 수용액에서 가수 분해하여 메톡시기를 히드록시기로 변경하여, 하기 반응스킴에 나타낸 바와 같은 [2-(3-히드록시페닐)피리딘]이리듐(III)(Ir(3-HO-PPy)₃)를 분말로 얻었다.



<679>

<680>

(4) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, Ir(3-HO-PPy)₃과 메타크릴로일 클로라이드를 몰비 1:1로 반응시켜, 그 히드록시기 부분을 에스테르화하여 Ir(3-MA-PPy)(3-HO-PPy)₂를 주성분으로 하는 착체를 합성하였다. 그 다음, 잔존하는 히드록시기를 프로피오닐 클로라이드(PrCOCl)와 반응시켜 Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂를 주성분으로 하는 착체를 얻었다.

<681>

즉, 반응기에 건조 THF 32ml, Ir(3-HO-PPy)₃ 2.81g(4mmol) 및 염기로서 트리에틸아민 2.40g(23.6mmol)을 넣은 후, 건조 THF 16ml에 메타크릴로일 클로라이드 0.424g(4mmol)을 용해시킨 용액을 30분간에 걸쳐서 적하하고, 그 혼합물을 20℃에서 5시간 교반하였다. 이 반응혼합물에 건조 THF 16ml에 프로피오닐 클로라이드 1.48g(16mmol)을 용해시킨 용액을 30분간에 걸쳐서 적하한 다음, 얻어진 혼합물을 20℃에서 5시간 반응시켜, 잔존하는 히드록시기가 에스테르화되도록 반응시켰다. 그 다음, 트리에틸아민 히드로클로라이드를 여과제거하였다. 여액 중의 용제를 증발건조시키고, 고형분을 클로로포름/메탄을 혼합용제로 2회 재결정하여 정제하여, 목적으로 하는 화합물 Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 2.305g(2.60mmol)을 분말로 얻었다. 생성물을 ¹H-NMR 및 CHN원소분석으로 확인하였다.

<682>

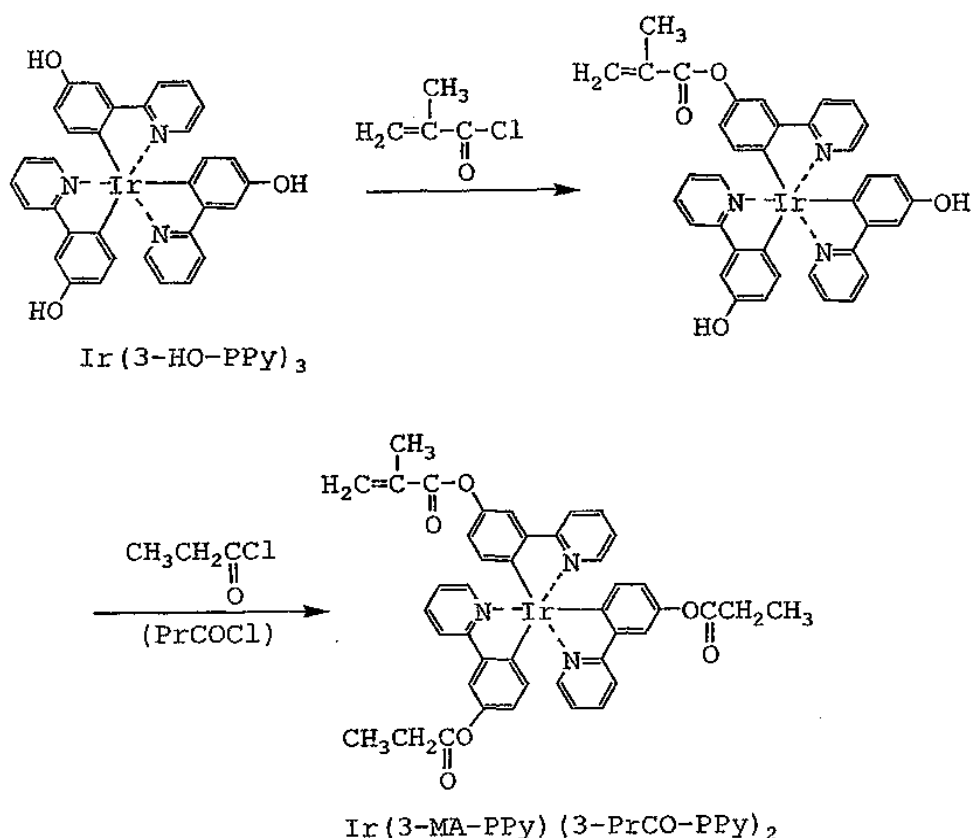
¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 7.82(m, 3H), 7.56(m, 3H), 7.26(m, 3H), 6.84(m, 3H), 6.67(m, 3H), 6.61(m, 3H), 6.35(s, 1H), 5.74(s, 1H), 2.067(q, 4H), 2.08(s, 3H), 1.42(t, 6H)

<683>

원소분석 Calcd: C 58.49, H 4.11, N 4.76

<684>

Found: C 58.13, H 4.10, N 4.72



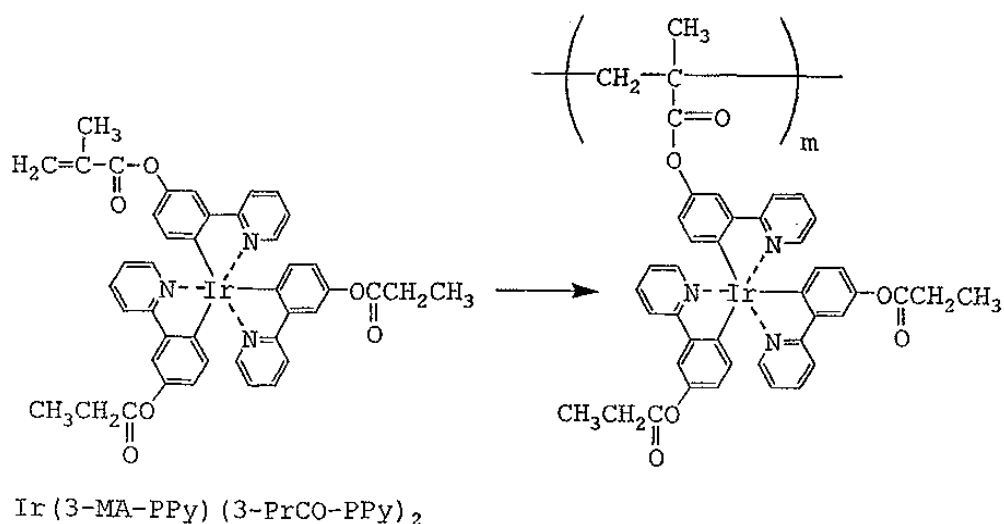
<685>

<686>

실시예 2: $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 폴리머의 합성

<687>

반응기에 실시예 1에서 합성한 $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 착체 2.22g(2.5mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol) 및 부틸아세테이트 30ml을 넣고, 질소분위기로 바꾸었다. 그 후, 혼합물을 80℃에서 10시간 반응시켰다(하기 반응스킴 참조). 반응종료 후, 반응혼합물을 아세톤에 적하하여 재침전을 행하고, 얻어진 폴리머를 여과하여 회수하였다. 회수된 폴리머의 클로로포름 용액을 메탄올에 적하함으로써 재침전하는 과정을 2회 더 반복하여 폴리머를 정제한 후, 회수하여 진공건조시켜, 목적으로 하는 화합물 $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 폴리머 1.85g을 분말로 얻었다. 얻어진 폴리머의 C, H 및 N 및 Ir의 원소분석으로부터 $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 와 동일한 조성을 갖는 폴리머임을 확인하였다. 폴리머의 중량평균분자량은 폴리스티렌환산(용출액으로서 HFIP(헥사플루오로이소프로판올)을 사용한 GPC측정)으로 8,000이었다.



<688>

<689> 실시예 3: 중합성 화합물 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 의 합성

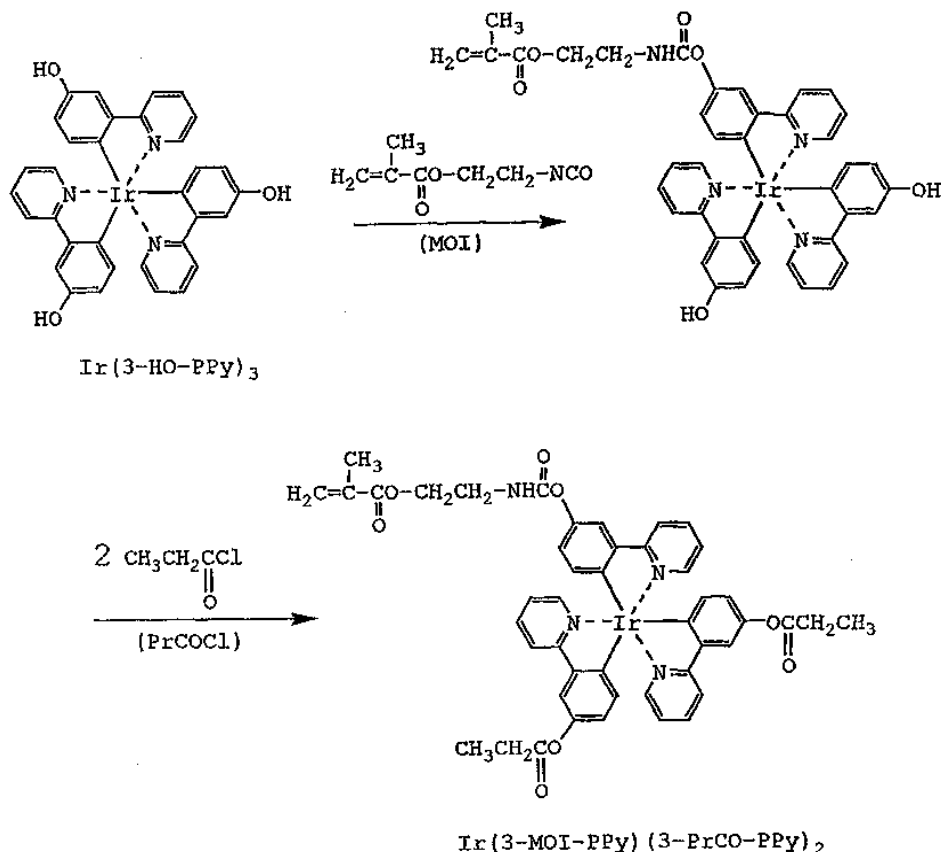
<690> 실시예 1과 동일한 방법으로 합성한 모노머 중간체 $\text{Ir}(3\text{-HO-PPy})_3$ 와 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트(상품명 "Karenz MOI", Showa Denko K. K. 제품, 이하 "MOI"라고 하는 경우도 있음)를 1:1의 비율(중량비)로 반응시킨 다음, 잔존하는 히드록시기를 PrCOCl 과 반응시켜, $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 를 주성분으로 하는 착체를 얻었다.

<691> 즉, 반응기에 건조 THF 32ml, $\text{Ir}(3\text{-HO-PPy})_3$ 2.81g(4mmol) 및 MOI 0.636g(4mmol)을 넣고, 촉매량의 디부틸주석(IV) 디라우레이트를 넣은 후, 그 혼합물을 20℃에서 5시간 반응시켰다. 이 반응혼합물에 염기로서 트리에틸아민 2.400g(24.5mmol)을 가하였다. 그 후, 건조 THF 16ml에 프로피오닐 클로라이드 1.48g(16mmol)을 용해시킨 용액을 30분간에 걸쳐서 적하한 다음, 20℃에서 5시간 반응시켜, 잔존하는 히드록시기를 반응시켰다. 그 다음, 트리에틸아민 히드록로라이드를 여과제거하였다. 여액 중의 용제를 증발건조시키고, 고형분을 클로로포름/메탄을 혼합용제로 2회 재결정하여 정제하여, 목적으로 하는 화합물 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 2.62g(2.70mmol)을 분말로 얻었다. 생성물을 $^1\text{H-NMR}$ 및 CHN원소분석으로 확인하였다.

<692> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 7.82(m, 3H), 7.56(m, 6H), 7.26(m, 3H), 6.84(m, 3H), 6.67(m, 3H), 6.61(m, 3H), 6.14(s, 1H), 5.61(s, 1H), 5.23(br, 1H), 4.29(t, 2H), 3.58(m, 2H), 2.66(q, 4H), 1.95(s, 3H), 1.41(t, 6H)

<693> 원소분석 Calcd: C 56.95, H 4.26, N 5.78

<694> Found: C 56.58, H 4.25, N 5.72

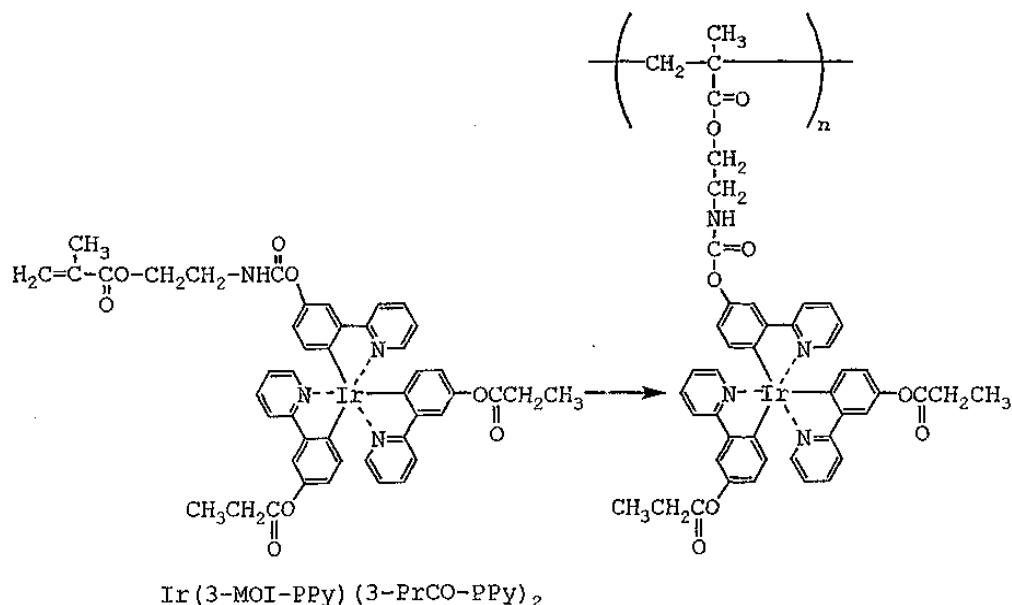


<695>

<696> 실시예 4: $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 폴리머의 합성

<697> 반응기에 실시예 3에서 합성한 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 착체 2.43g(2.5mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니

트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol) 및 부틸아세테이트 30ml을 넣고, 질소분위기로 바꾸었다. 그 후, 혼합물을 80℃에서 10시간 반응시켰다(하기 반응스킴 참조). 반응종료 후, 반응혼합물을 아세톤에 적하하여 재침전을 행하고, 얻어진 폴리머를 여과하여 회수하였다. 회수된 폴리머의 클로로포름 용액을 메탄올에 적하함으로써 재침전하는 과정을 2회 더 반복하여 폴리머를 정제한 후, 회수하여 진공건조시켜, 목적으로 하는 화합물 Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 폴리머 2.05g를 분말로 얻었다. 얻어진 폴리머의 C, H 및 N 및 Ir의 원소분석으로부터 Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy)₂와 실질적으로 동일한 조성을 갖는 폴리머임을 확인하였다. 폴리머의 중량평균분자량은 폴리스티렌환산(용출액으로서 HFIP(헥사플루오로이소프로판올)을 사용한 GPC측정)으로 18,000이었다.



<698>

<699>

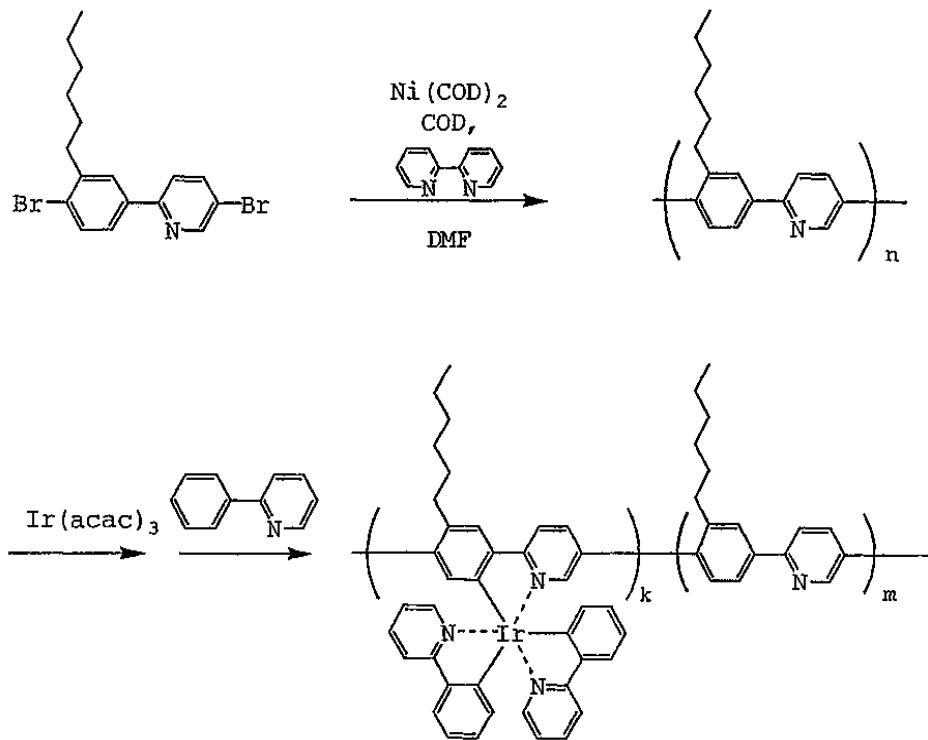
실시예 5: (HPPy)폴리머Ir/PPy 착체의 합성

<700>

하기 반응스킴에 나타내었듯이, 5-브로모-2-(4-브로모-3-헥실페닐)피리딘 (HPPyBr₂) 1.98g(5.00mmol)을 통상의 방법으로 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 10ml 중에서 비스(시클로옥타디엔)니켈(0)(Ni(COD)₂), 시클로옥타디엔(COD) 및 촉매로서 2,2'-비피리딘과 중합시켜, 헥실페닐피리딘 폴리머(HPPy 폴리머)를 합성하였다.

<701>

그 다음, HPPy 폴리머 0.625g(4mmol)과 Ir(acac)₃ 0.099g(0.2mmol)을 m-크레졸에 용해시키고, 250℃에서 10시간 반응시켰다. 또한, 이 용액에 2-페닐피리딘(PPy) 0.062g(0.4mmol)을 가하고, 그 혼합액을 250℃에서 10시간 반응시켰다. 반응종료 후, 반응혼합물을 아세톤에 적하하여 재침전을 행하고, 얻어진 폴리머를 여과하여 회수하였다. 회수된 폴리머의 DMF 용액을 아세톤에 적하함으로써 재침전하는 과정을 2회 더 반복하여 폴리머를 정제한 후, 회수하여 진공건조시켜, 목적으로 하는 (HPPy)폴리머Ir/PPy 착체를 분말로서 0.564g 얻었다. 얻어진 폴리머의 C, H 및 N 및 Ir의 원소분석은 폴리머의 추정구조를 입증하였다. 폴리머의 중량평균분자량은 폴리스티렌환산(용출액으로서 HFIP(헥사플루오로이소프로판올)을 사용한 GPC측정)으로 23,000이었다.



<702>

<703>

실시예 6~8: 유기발광소자의 제조 및 평가

<704>

실시예 2, 4 및 5에서 합성한 3개의 인광발광성 폴리머, 즉 $\text{Ir}(\text{3-MA-PPy})(\text{3-PrCO-PPy})_2$ 폴리머, $\text{Ir}(\text{3-MOI-PPy})(\text{3-PrCO-PPy})_2$ 폴리머 및 (HPPy) 폴리머 Ir/PPy 착체 각각의 5질량% 헥사플루오로이소프로판올(HFIP) 용액을 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT, Bayer AG사 제품)이 500Å의 두께로 미리 도포되어 있는 ITO애노드(ITO피복 유리기판) 상에 스핀코트법으로 5mm×5mm의 크기로 각각 도포하고, 진공 하에서 80℃에서 10시간 동안 가열건조하여, PEDOT/ITO 애노드 상에 각각의 폴리머의 두께 약 1000Å의 인광발광성 폴리머층을 형성하였다.

<705>

이 3종(각각 2개)의 인광발광성 폴리머/PEDOT/ITO 전극 상에, 전자수송층으로서 PBD(2-(4-비페닐일)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸)층을 진공증착에 의해 약 500Å의 두께로 형성하였다. 계속하여, 전자수송층 상에 1/10의 원자비로 Ag/Mg층을 약 1,000Å의 두께로 형성하여, 6개(각각의 폴리머에 대해 2개)의 유기발광소자를 제조하였다. 이들 소자에 아르곤 분위기의 글로브박스 내에서 리드와이어를 부착하고, 이 소자를 아르곤 분위기의 유리튜브 내에 밀폐하여 발광평가에 사용하였다.

<706>

소자의 휘도를 Advantest사 제품의 프로그램가능한 직류전압/전류원 TR6143을 사용하여 유기발광소자에 전압을 인가하면서 Topcon사 제품의 휘도계 BM-8을 사용하여 측정하였다.

<707>

DC 전압을 인가했을 때, 발광개시전압, 10V의 전압에서의 초기휘도 및 전압을 10V로 고정하여 240시간 연속발광시킨 후의 휘도를 표 1에 나타낸 바와 같이 얻었다(각 폴리머의 소자 2개의 평균).

<708>

비교예 1 및 2 : 유기발광소자의 제조 및 평가

<709>

실시예 6, 7 및 8에서 사용한 3종의 인광발광성 폴리머의 5질량% HFIP용액 대신에, 표 2에 나타낸 비율의 실시예 1에서 합성한 중간체 착체 $\text{Ir}(\text{3-MeO-PPy})_3$ 와 PMMA(폴리(메틸메타크릴레이트))의 5질량% 클로로포름 용액을 사용한 것 이외는 실시예 6, 7 및 8과 동일한 방법으로 4개의 유기발광소자(각 폴리머에 대해 2개)를 제조하였다. 제조된 소자에 실시예 6, 7 및 8과 동일한 방법으로 DC 전압을 인가했을 때, 발광개시전압은 각각 10V, 11V이었다. 전압 12V에서의 초기휘도 및 전압을 12V로 고정하여 240시간 연속발광시킨 후의 휘도를 표 2에 나타내었다(각 폴리머의 소자 2개의 평균).

표 1

<710>

실시예	인광발광성 폴리머	발광개시전압 (V)	10V 휘도(Cd/m ²)	
			초기	240시간 후
6	Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy) ₂ 폴리머	5	1280	1180
7	Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy) ₂ 폴리머	6	1450	1250
8	(HPPy)폴리머Ir/PPy 착체	3	730	680

표 2

<711>

실시예	착체(Ir(3-MeO-PPy) ₃ /PMMA (질량비))	발광개시전압 (V)	12V 휘도(Cd/m ²)	
			초기	240시간 후
1	1/5	10	150	70
2	1/2	11	120	50

<712>

실시예 9 : 인광발광성 폴리머 화합물과 홀수송성 폴리머 화합물로 이루어진 발광조성물을 사용한 유기발광소자의 제조 및 평가

<713>

실시예 4에서 합성한 인광발광성 폴리머, 즉 Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 폴리머 및 폴리(N-비닐카르바졸)의 3 질량% 클로로포름 용액을 제조하였다. 이 용액은 Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 폴리머 70 질량%와 폴리(N-비닐카르바졸) 30질량%의 비율로 폴리머를 함유하였다. 실시예 6, 7 및 8에서 사용한 3개의 인광발광 폴리머의 5질량% HFIP 용액 대신에 상기 용액을 사용한 것 이외는 실시예 6, 7 및 8과 동일한 방법으로 2개의 유기발광소자를 제조하였다. 제조된 소자에 실시예 6, 7 및 8과 동일한 방법으로 DC 전압을 인가했을 때, 발광개시전압은 5V였고, 12V에서의 휘도는 1,860cd/m²이었고, 전압을 12V로 고정하여 240시간 연속발광시킨 후의 휘도는 1,690cd/m²이었다(각 폴리머의 소자 2개의 평균).

<714>

실시예 10 : 인광발광성 폴리머 화합물과 전자수송성 저분자량 화합물로 이루어진 발광조성물을 사용한 유기발광소자의 제조 및 평가

<715>

실시예 4에서 합성한 인광발광성 폴리머, 즉 Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 폴리머와 PBD의 4질량% 클로로포름 용액을 제조하였다. 이 용액은 Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 폴리머 70질량%와 PBD 30질량%의 비율로 폴리머를 함유하였다. 이 용액을 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT, Bayer AG사 제품)이 500Å의 두께로 미리 도포되어 있는 ITO애노드(ITO피복 유리기판) 상에 스핀코트법으로 5mm×5mm의 크기로 각각 도포하고, 진공 하에서 80℃에서 10 시간 가열건조하여, PEDOT/ITO 애노드 상에 두께 약 1000Å의 인광발광성 폴리머 조성물층을 형성하였다. 계속하여, 각각의 인광발광성 폴리머 조성물층 상에 캐소드로서 Ag/Mg(중량비: 9/1)의 막을 약 1,000Å의 두께로 형성하여, 2개의 유기발광소자를 제조하였다. 이들 소자에 아르곤 분위기의 글로브박스 내에서 리드와이어를 부착하고, 이 소자를 아르곤 분위기의 유리튜브 내에 밀폐하여 발광평가에 사용하였다. 제조된 소자에 실시예 6, 7 및 8과 동일한 방법으로 DC 전압을 인가했을 때, 발광개시전압은 6V였고, 12V에서의 휘도는 1,580cd/m²이었고, 전압을 12V로 고정하여 240시간 연속발광시킨 후의 휘도는 1,340cd/m²이었다(각 폴리머의 소자 2개의 평균).

<716>

실시예 11: 인광발광성 폴리머 화합물과 전자수송 폴리머 화합물로 이루어진 발광 조성물을 사용한 유기발광소자의 제조 및 평가

<717>

실시예 4에서 합성한 인광발광성 폴리머, 즉 Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 폴리머와 일본특허공개 평10-1665호 공보에 개시된 방법으로 합성한 폴리 PBD의 3질량% 클로로포름 용액을 제조하였다. 이 용액은 Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 폴리머 70질량%와 폴리 PBD 30질량%의 비율로 폴리머를 함유하였다. 실시예 10에서 사용한 인광발광성 폴리머와 PBD의 5질량% 클로로포름 용액 대신에 상기 용액을 사용한 것 이외는 실시예 10과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하였다. 제조된 소자에 실시예 6, 7 및 8과 동일한 방법으로 DC 전압을 인가했을 때, 발광개시전압은 5V였고, 12V에서의 휘도는 1,710cd/m²이었고, 전압을 12V로 고정하여 240시간 연속발광시킨 후의 휘

도는 1,580cd/m²이었다(각 폴리머의 소자 2개의 평균).

<718>

실시예 12: 중합성 발광 화합물 Ir(3-MA-PPy)₃의 합성

<719>

실시예 1에 기재된 합성방법과 동일한 방법으로 Ir(3-MeO-PPy)₃를 염산 수용액에서 메톡시기를 가수분해하여 히드록시기로 변환하여, 트리스(3-히드록시페닐피리딘)이리듐(III)(Ir(3-HO-PPy)₃)을 분말로 얻었다(하기 반응스킴 참조).

<720>

그 다음, Ir(3-HO-PPy)₃을 메타크릴로일 클로라이드와 1:3의 몰비로 반응시켜, 모든 히드록시기를 에스테르화하여 Ir(3-MA-PPy)₃ 착체를 합성하였다.

<721>

즉, 반응기에 건조 THF 32ml, Ir(3-HO-PPy)₃ 2.81g(4mmol) 및 염기로서 트리에틸아민 2.40g(23.6mmol)을 넣고, 건조 THF 32ml에 메타크릴로일 클로라이드 1.293g(12.2mmol)을 용해시킨 용액을 90분간에 걸쳐서 적하하고, 그 혼합물을 20℃에서 5시간 반응시켰다. 침전된 트리에틸아민 히드로클로라이드를 여과제거하고, 여액 중의 용제를 증발건조시켰다. 얻어진 고형분을 헥사플루오로이소프로판올/메탄올 혼합용제로 2회 재결정을 행하여 정제하여, 목적으로 하는 삼관능의 Ir(3-MA-PPy)₃ 2.805g(3.08mmol)을 분말로 얻었다. 생성물을 ¹H-NMR 및 CHN원소분석으로 확인하였다.

<722>

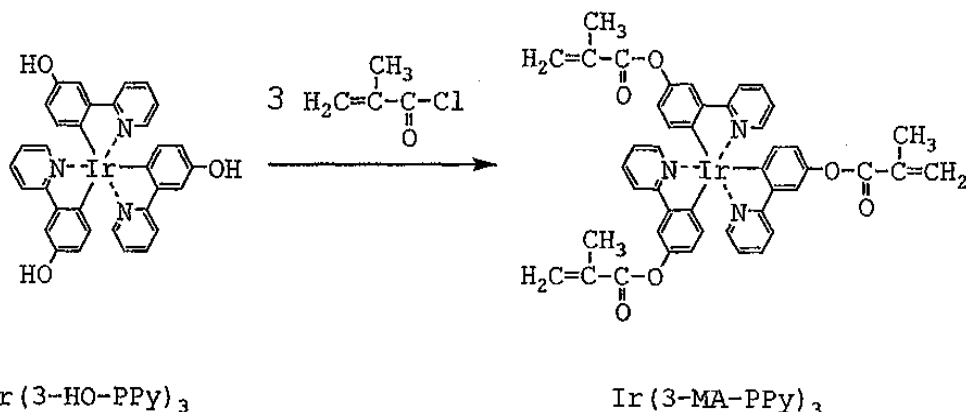
¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 7.82(d, 3H), 7.58(t, 3H), 7.55(s, 3H), 7.26(d, 3H), 6.86(t, 3H), 6.67(d, 3H), 6.63(d, 3H), 6.36(s, 3H), 5.74(s, 3H), 2.09(s, 9H)

<723>

원소분석 Calcd: C 59.59, H 4.00, N 4.63

<724>

Found: C 59.21, H 3.98, N 4.58



<725>

<726>

실시예 13: 중합성 발광 화합물 Ir(3-MOI-PPy)₂(3-PrCO-PPy)의 합성

<727>

실시예 1과 동일한 방법으로 합성한 모노머 중간체 Ir(3-HO-PPy)₃와 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트(상품명 "Karenz MOI", Showa Denko K. K. 제품, 이하 "MOI"라고 하는 경우도 있음)를 1:3의 비율(몰비)로 반응시키고, 잔존하는 히드록시기를 프로피오닐 클로라이드(PrCOCl)와 반응시켜, Ir(3-MOI-PPy)₂(3-PrCO-PPy) 착체를 얻었다.

<728>

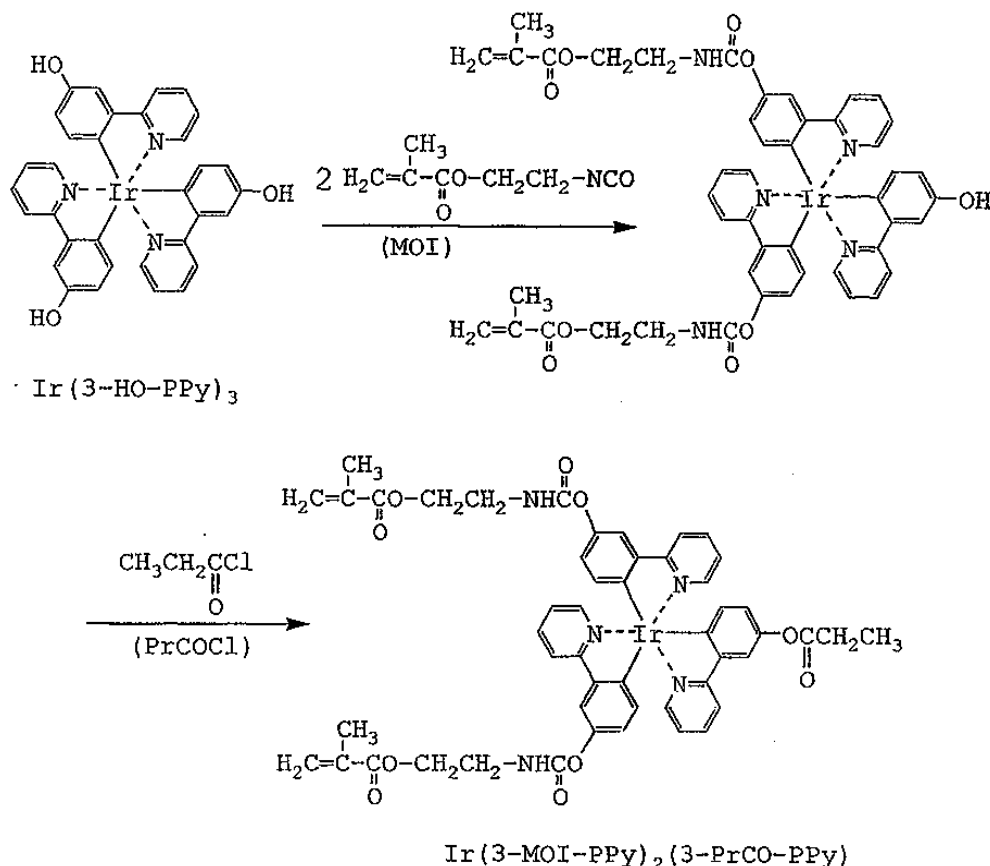
즉, 반응기에 건조 THF 48ml, Ir(3-HO-PPy)₃ 2.81g(4mmol) 및 MOI 1.272g(8mmol)을 넣고, 촉매량의 디부틸주석(IV) 디라우레이트를 넣은 후, 그 혼합물을 20℃에서 5시간 반응시켰다. 이 반응혼합물에 염기로서 트리에틸아민 2.400g(24.5mmol)을 가한 후, 건조 THF 8ml에 PrCOCl 0.74g(8.0mmol)을 용해시킨 용액을 30분간에 걸쳐서 적하하고, 그 혼합물을 20℃에서 5시간 더 반응시켜, 잔존하는 히드록시기를 에스테르화하였다. 침전된 트리에틸아민 히드로클로라이드를 여과제거하고, 여액 중의 용제를 증발건조시켰다. 얻어진 고형분을 클로로포름/메탄올 혼합용제로 2회 재결정하여 정제하여, 목적으로 하는 화합물 Ir(3-MOI-PPy)₂(3-PrCO-PPy) 2.75g(2.57mmol)을

분말로 얻었다. 생성물을 $^1\text{H-NMR}$ 및 CHN원소분석으로 확인하였다.

<729> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 8.7.81(m, 3H), 7.54(m, 6H), 7.26(m, 3H), 6.86(m, 3H), 6.68(m, 3H), 6.59(m, 3H), 6.13(s, 2H), 5.60(s, 2H), 5.22(br, 2H), 4.27(t, 4H), 3.57(m, 4H), 2.67(q, 2H), 1.95(s, 6H), 1.41(t, 3H)

<730> 원소분석 Calcd: C 56.17, H 4.34, N 6.55

<731> Found: C 55.86, H 4.37, N 6.51



<732> 실시예 14-19: 중합성 조성물을 사용한 유기발광소자의 제조 및 평가

<734> 실시예 1, 3, 12 및 13에서 합성한 4개의 인광발광성 중합성 화합물, 즉 각각 단관능 $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$, 단관능 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$, 삼관능 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})_3$ 및 이관능 $(3\text{-MOI-PPy})_2(3\text{-PrCO-PPy})$ 을 표 3과 같이 조합한 조합물의 10질량% 클로로포름 용액을 제조하였다. 중합개시제로서 AIBN(아조비스부티로니트릴)을 전체 모노머 100질량부에 대해서 2질량부를 가한 후, 각각의 용액을 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT, Bayer AG사 제품)이 500Å의 두께로 미리 도포되어 있는 ITO애노드(ITO피복 유리기관) 상에 스핀코트법으로 5mm × 5mm의 크기로 도포하였다. 이것을 60℃에서 2시간 가열건조하여, 각 모노머를 중합하고 경화시키고, 감압 하에서 80℃에서 8시간 더 건조시켜 PEDOT/ITO 애노드 상에 두께 약 1000Å의 각 조합물의 인광발광성 폴리머층을 형성하였다.

<735> 각각의 6층(총 12개)의 인광발광성 폴리머/PEDOT/ITO 전극 상에, 전자수송층으로서 TAZ(3-(4-비페닐일)-4-페닐-5-(4-tert-부틸페닐)-1,2,4-트리아졸) 층을 진공증착에 의해 약 500Å의 두께로 형성하였다. 계속하여, 전자수송층 상에 캐소드로서 Ag/Mg(질량비:9/1)층을 약 1,000Å의 두께로 형성하여, 6개(각 폴리머에 대해 2개)의 유기발광소자를 제조하였다. 이들 소자에 아르곤 분위기의 글로브박스 내에서 리드와이어를 부착하고, 이 소자를 아르곤 분위기의 유리튜브 내에 밀폐하여 발광평가에 사용하였다.

<736> Advantest사 제품의 프로그램가능한 직류전압/전류원 TR6143을 사용하여 유기발광소자에 전압을 인가하면서

Topcon사 제품의 휘도계 BM-8을 사용하여 소자의 휘도를 측정하였다.

<737>

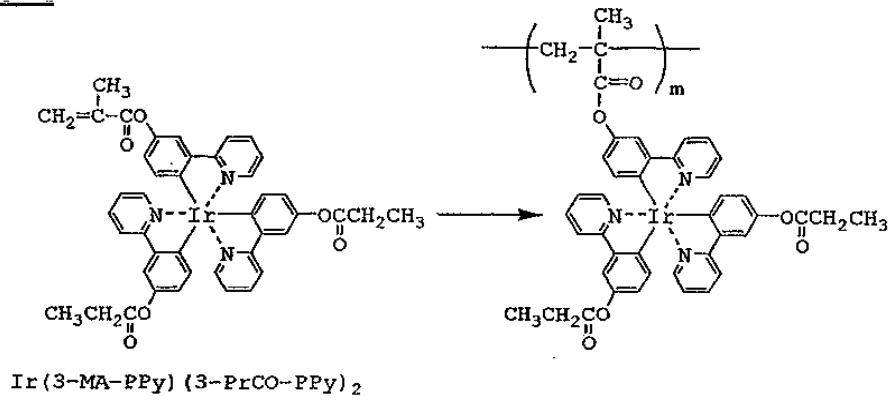
DC 전압을 인가했을 때, 발광개시전압, 10V의 전압에서의 초기휘도 및 전압을 10V로 고정하여 240시간 연속발광시킨 후의 휘도를 표 3에 나타낸 바와 같이 얻었다(각 폴리머계의 소자 2개의 평균).

표 3

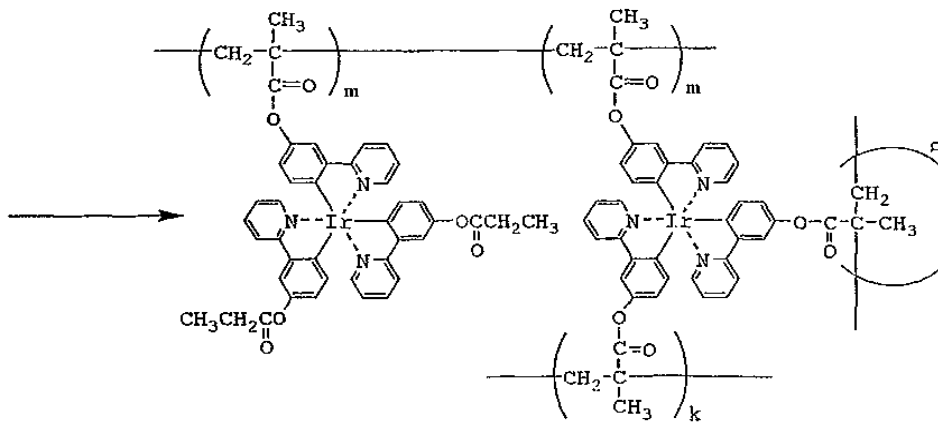
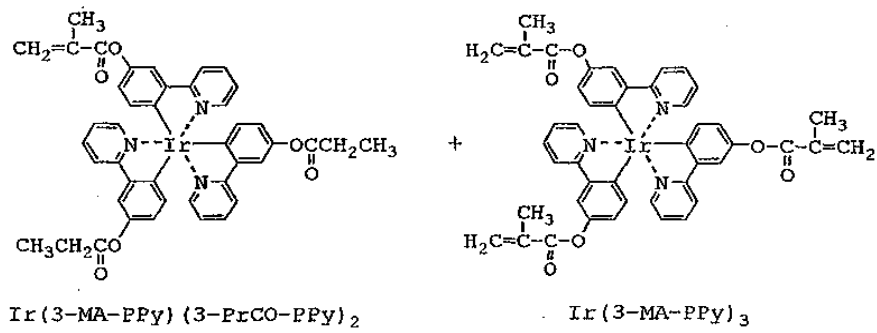
<738>

실시예	인광발광성 폴리머의 모노머 (몰비)	폴리머	발광개시전압 (V)	10V 휘도(Cd/m ²)		스킵
				초기	240시간 후	
14	Ir(3-MA-PPy)/(3-PrCO-PPy) ₂	비가교	5	1560	1150	(A)
15	Ir(3-MA-PPy) ₃	가교	6	1430	1350	-
16	Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy) ₂ /Ir(3-MA-PPy) ₃ (1/1)	가교	5	1580	1420	(B)
17	Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy) ₂	비가교	6	1600	1280	(C)
18	Ir(3-MOI-PPy) ₂ (3-PrCO-PPy)	가교	6	1510	1380	-
19	Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy) ₂ /Ir(3-MOI-PPy) ₂ (3-PrCO-PPy) (1/1)	가교	6	1600	1450	(D)

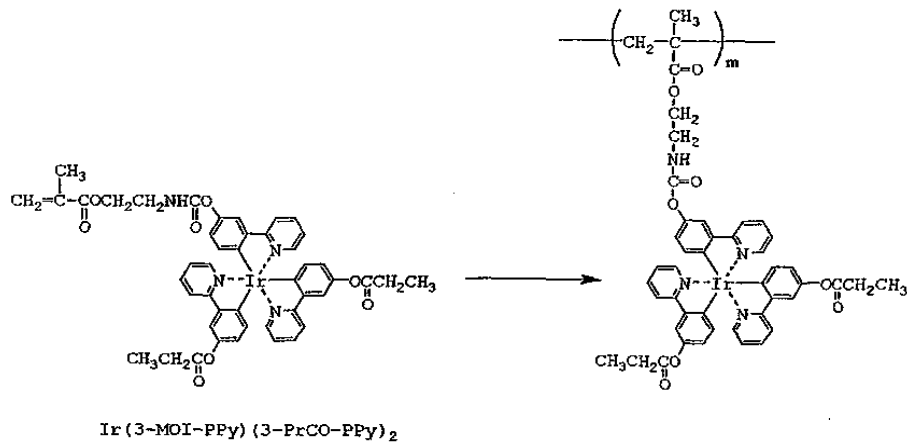
스킴 A



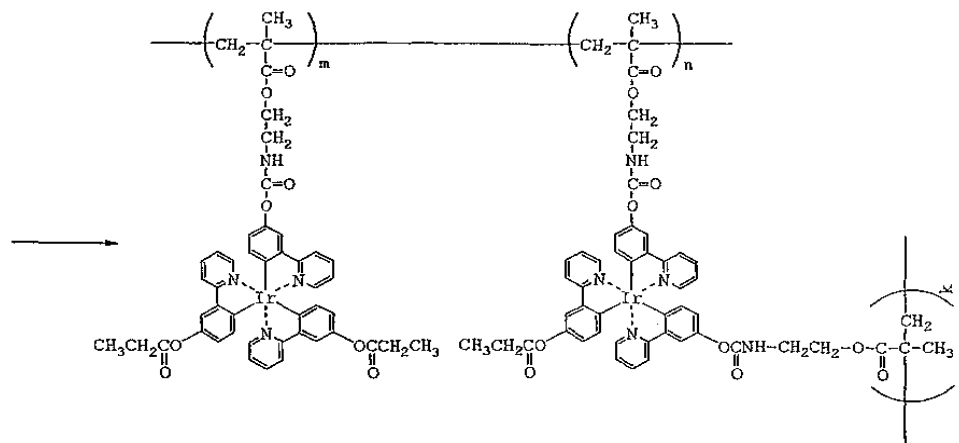
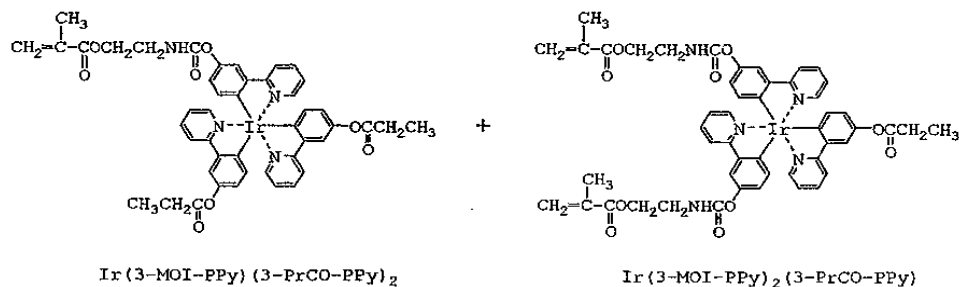
스킴 B



스킴 C



스킴 D



<740>

<741>

<742>

<743>

실시예 20~23: 중합성 조성물을 사용한 유기발광소자의 제조 및 평가

페닐피리딘(PPy)와 트리(아세틸아세토네이트)이리듐(III)(Ir(acac)₃)을 통상의 방법으로 300℃에서 반응시켜, 인광발광 화합물 트리스(페닐피리딘)이리듐(III)(Ir(PPy)₃)을 합성하였다.

실시예 1 및 12에서 합성한 인광발광 화합물, 즉 각각 단관능 Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 및 삼관능 (3-MOI-PPy)₃과, 이관능 전자수송 화합물, 비스스티릴옥사디아졸(BSODA) 및 비교 전자수송 화합물, 옥사졸(ODA)을 표 4와 같이 조합하여 10질량% 클로로포름 용액으로서 전자수송 화합물이 첨가된 중합성 발광 화합물 조성물을 제조하였다. 중합개시제로서 AIBN(아조비스부티로니트릴)을 전체 모노머 100질량부에 대해서 2질량부를 가한 후, 각각의 용액을 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT, Bayer AG사 제품)이 500Å의 두께로 미리 도포되어 있는 ITO애노드(ITO피복 유리기판) 상에 스핀코트법으로 5mm×5mm의 크기의 면적으로 도포하였다. 이것을 60℃에서 2시간 가열건조하여 각각의 모노머를 중합, 경화시키고, 감압 하에서 80℃에서 8시간 더 건조시켜, PEDOT/ITO 애노드 상

에 두께 약 1000 Å의 각 조합물의 인광발광성 폴리머층을 형성하였다.

<744>

5종(총 10개)의 각각의 인광발광성 폴리머/PEDOT/ITO 전극 상에, 캐소드로서 Ag/Mg(질량비:9/1)층을 약 1,000 Å의 두께로 형성하여, 5종(각 폴리머에 대해 2개)의 유기발광소자를 제조하였다. 이들 소자에 아르곤 분위기의 글로브박스 내에서 리드와이어를 부착하고, 이 소자를 아르곤 분위기의 유리튜브 내에 밀폐하여, 실시예 14~19와 동일한 방법으로 발광특성을 평가하였다.

丑 4

<745>

	인광발광성 폴리머/전자수송 화합물 (몰비)	폴리머	발광개시전압 (V)	10V 휘도(Cd/m ²)	
				초기	240시간 후
실시예20	Ir(PPy)/BSODA(1/1)	가교	6	1660	1120
실시예21	Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy) ₂ /BSODA(1/1)	가교	7	1480	1210
실시예22	Ir(3-MA-PPy) ₃ /ODA (1/1)	가교	5	1380	1320
실시예23	Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy) ₂ /ODA (1/1)	비가교	5	1510	1080
비교예 3	Ir(PPy) ₃ /ODA (1/1)	비가교	5	1680	880

<746>

실시예 25: 중합성 화합물 $\text{Ir}(\text{MA-PPy})(\text{PPy})_2$ 의 합성

<747>

(1) 실시예 1과 동일한 방법으로 합성한 3-MeO-PPy의 메톡시기를 통상의 방법으로 가수분해하였다.

<748>

즉, 하기 반응スキ에 나타났듯이, 밀폐용기 내에서 3-MeO-PPy 16.0g(86.4mmol)을 농축 염산에 용해시키고, 130℃에서 4시간 교반하였다. 반응종료 후, 반응혼합물을 탄산수소나트륨 수용액으로 중화시키고, 목적으로 하는 화합물을 클로로포름으로 추출하였다. 추출물을 클로로포름/헥산 용액으로부터 결정화하여 무색결정의 2-(3-히드록시페닐)피리딘(3-HO-PPy) 10.4g(60.7mmol)을 얻었다. 생성물을 $^1\text{H-NMR}$ 및 CHN원소분석으로 확인하였다.

<749>

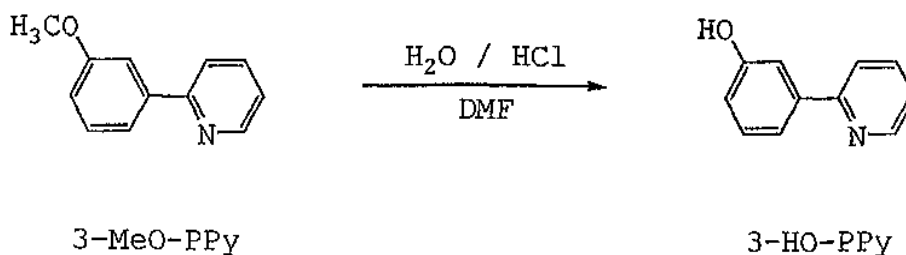
¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 8.66(d, 1H), 7.76(t, 1H), 7.67(d, 1H), 7.56(s, 1H), 7.40(d, 1H), 7.30(t, 1H), 7.26(t, 1H), 6.88(d, 1H), 2.08(br, 1H)

<750>

원소분석 Calcd: C 77.17, H 5.30, N 8.18

<751>

Found: C 76.81, H 5.37, N 8.11



<752>

<753>

(2) 3-HO-PPy의 히드록시기를 통상의 방법에 의해 tert-부틸디메틸실릴 클로라이드(TBDMS-Cl)로 보호하였다.

<754>

즉, 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 200ml N,N-디메틸포름아미드 용액 중에서 3-HO-PPy 8.6g(50.2mmol), 이미다졸 10.2g 및 tert-부틸디메틸클로로실란 11.3g(75.0mmol)을 실온에서 4시간 반응시켰다. 실리카겔 컬럼을 사용하여 반응혼합물을 정제하여, 2-(3-tert-부틸디메틸실릴옥시페닐)피리딘(3-SiO-PPy) 13.0g(45.5mmol)을 무색투명한 액체로 얻었다. 생성물을 $^1\text{H-NMR}$ 및 CHN원소분석으로 확인하였다.

<755>

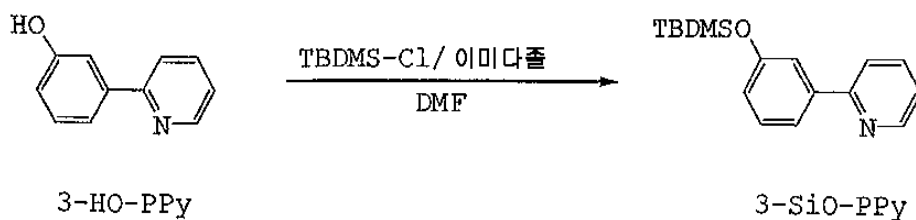
¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 8.68(d, 1H), 7.74(t, 1H), 7.68(d, 1H), 7.58(d, 1H), 7.48(s, 1H), 7.32(t, 1H), 7.22(t, 1H), 6.89(d, 1H), 1.01(s, 9H), 0.24(s, 6H)

<756>

원소분석 Calcd: C 71.53, H 8.12, N 4.91

<757>

Found: C 71.08, H 8.14, N 4.88



<758>

<759>

(3) 은(I) 트리플루오로메탄술포네이트(AgCF_3SO_3)의 존재 하에서 3-SiO-PPy와 통상의 방법으로 합성한 디(μ -클로로)테트라키스(2-페닐피리딘)다이리듐(III) ($[\text{Ir}(\text{PPy})_2\text{Cl}]_2$)를 반응시켰다.

<760>

즉, 하기 반응스킴에 나타내었듯이, AgCF_3SO_3 2.70g을 건조 톨루엔 5.37g(5.0mmol)에 SiO-PPy 5.71g(20.0mmol) 및 $[\text{Ir}(\text{PPy})_2\text{Cl}]_2$ 5.37g(5.0mmol)을 현탁시킨 현탁액에 첨가하고, 6시간 환류시켰다. 반응혼합물을 실리카겔 컬럼을 사용하여 정제한 후, 용매를 증류제거하여, 황색분말의 (2-3-(tert-부틸디메틸실릴옥시페닐)피리딘) 비스(2-페닐피리딘)이리듐(III) ($[\text{Ir}(\text{PPy})_2(3\text{-SiO-PPy})]$) 2.53g(3.2mmol)을 얻었다. 생성물을 $^1\text{H-NMR}$ 및 CHN원소분석으로 확인하였다.

<761>

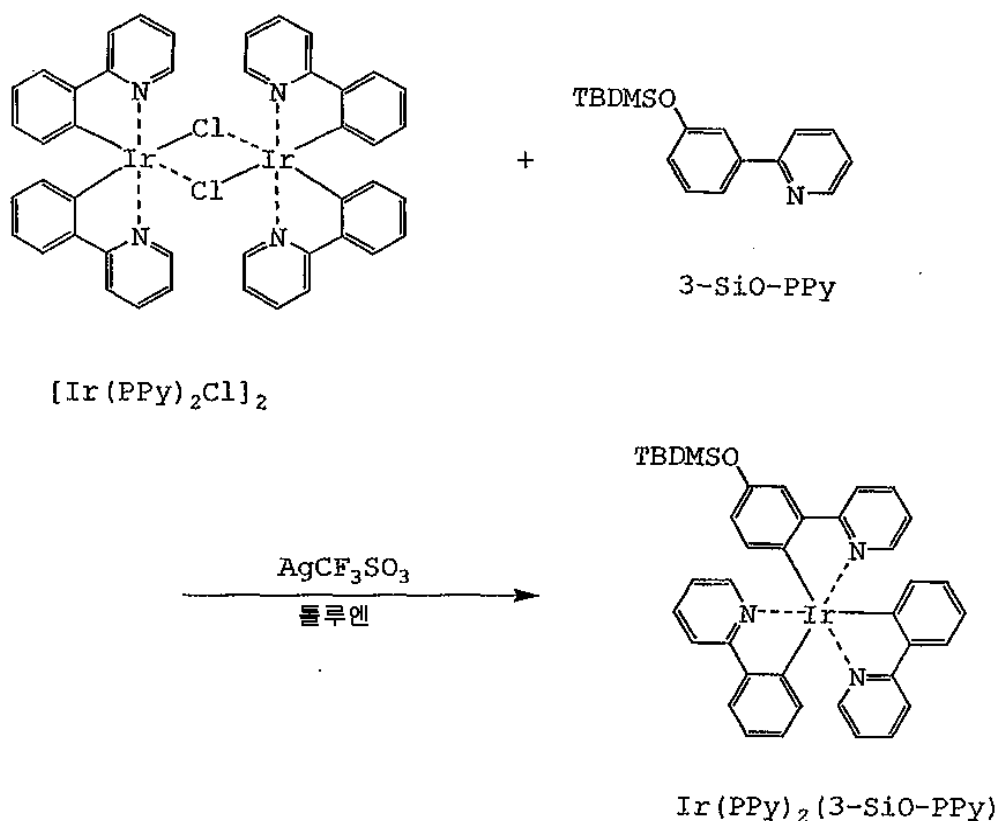
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 7.86(d, 2H), 7.78(d, 1H), 7.64(d, 2H), 7.55(m, 6H), 7.16(s, 1H), 6.85(m, 9H), 6.60(d, 1H), 6.45(d, 1H)

<762>

원소분석 Calcd: C 59.67, H 4.88, N 5.35

<763>

Found: C 59.53, H 4.89, N 5.34



<764>

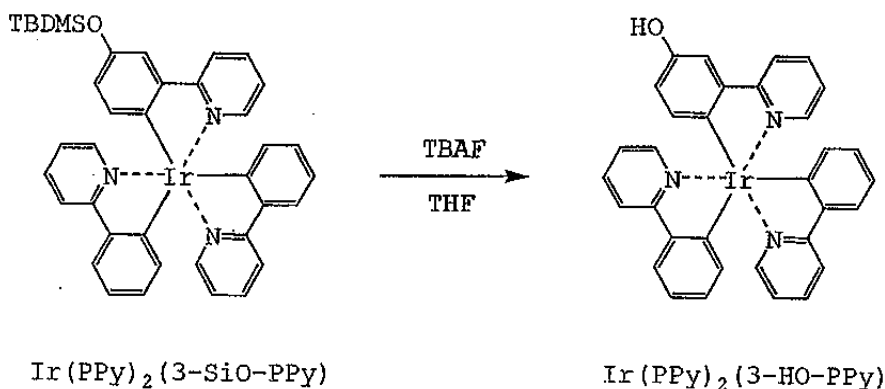
(4) $\text{Ir}(\text{PPy})_2(3\text{-SiO-PPy})$ 의 실릴기를 통상의 방법으로 가수분해하였다.

즉, 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 테트라-*n*-부틸암모늄 플루오라이드(TBAF)의 1M THF 5.1ml를 $\text{Ir}(\text{PPy})_2(3\text{-SiO-PPy})$ 2.00g(2.55mmol)의 THF 용액에 가하고, 그 혼합물을 실온에서 30분간 반응시켰다. 반응혼합물을 실리카겔 컬럼을 사용하여 정제한 후, 용매를 증류제거하여, (2-(3-히드록시페닐)피리딘) 비스(2-페닐피리딘)이리듐(III) ($\text{Ir}(\text{PPy})_2(3\text{-HO-PPy})$) 1.69g(2.52mmol)을 얻었다. 생성물을 C, H 및 N의 원소분석 및 $^1\text{H-NMR}$ 으로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 7.87(d, 2H), 7.78(d, 1H), 7.6(m, 9H), 6.85(m, 10H), 6.63(d, 1H), 4.23(s, 1H)

원소분석 Calcd: C 59.09, H 3.61, N 6.26

Found: C 58.64, H 3.74, N 6.17

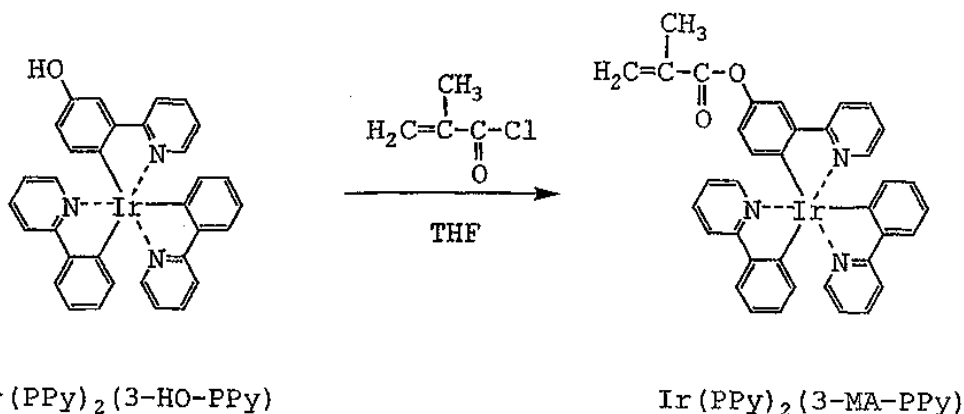


(5) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, $\text{Ir}(\text{PPy})_2(3\text{-HO-PPy})$ 1.34g(2.0mmol) 및 염기로서 트리에틸아민 0.81g(8.0mmol)을 건조 THF에 용해시킨 용액에 메타크릴로일 클로라이드 0.25g(2.4mmol)을 아르곤 기류 하에서 가하고, 그 혼합물을 20℃에서 5시간 반응시켰다. 반응혼합물로부터 트리에틸아민 히드로클로라이드를 여과하고, 그 여액을 실리카겔 컬럼을 사용하여 정제한 후, 그 용제를 증류하여 (2-(3-메타크릴로일옥시페닐)피리딘) 비스(2-페닐피리딘)이리듐(III) ($\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(\text{PPy})_2$) 1.28g (1.73mmol)을 얻었다. 생성물을 C, H 및 N의 원소분석 및 $^1\text{H-NMR}$ 으로 확인하였다.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 7.87(d, 2H), 7.78(d, 1H), 7.6(m, 8H), 7.40(s, 1H), 6.8(m, 10H), 6.59(d, 1H), 6.35(s, 1H), 5.74(s, 1H), 2.08(s, 3H)

원소분석 Calcd: C 60.15, H 3.82, N 5.69

Found: C 59.85, H 3.86, N 5.66



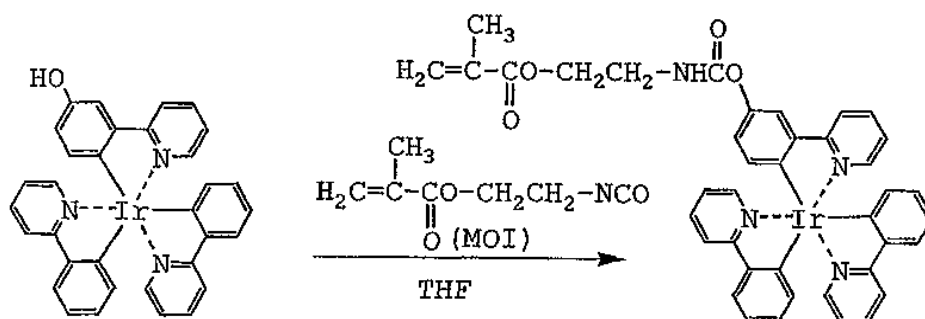
<776> 실시예 26: 중합성 화합물 Ir(3-MOI-PPy)(PPy)₂의 합성

<777> 즉 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 실시예 25과 동일한 방법으로 합성한 Ir(PPy)₂(3-HO-PPy) 1.34g(2.0mmol), 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(BHT) 9mg 및 디부틸주석(IV) 디라우레이트(DBTL) 13mg을 건조 THF에 용해시킨 용액에, 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트(상품명 "Karenz MOI", Showa Denko K. K. 제품, 이하 "MOI"라고 하는 경우도 있음) 0.37g(2.38mmol)를 아르곤 기류 하에서 가하고, 그 혼합물을 50℃에서 1시간 반응시켰다. 실리카겔 컬럼을 사용하여 반응혼합물을 정제한 후, 그 용제를 증류제거하여 (2-(3((2-메타크릴로일옥시에틸)카르바모일옥시)페닐)피리딘)비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(Ir(PPy)₂(3-MOI-PPy)) 1.48g(1.79 mmol)을 얻었다. 생성물을 C, H 및 N의 원소분석 및 ¹H-NMR으로 확인하였다.

<778> ¹H-NMR(CDC1₃, ppm): δ 7.87(d, 2H), 7.80(d, 1H), 7.6(m, 8H), 7.42(s, 1H), 6.8(m, 10H), 6.59(d, 1H), 6.14(s, 1H), 5.60(s, 1H), 5.21(br, 1H), 4.28(t, 2H), 3.57(m, 2H), 1.96(s, 3H)

<779> 원소분석 Calcd: C 58.17, H 4.03, N 6.78

<780> Found: C 57.78, H 4.02, N 6.72



Ir (PPy)₂ (3-HO-PPy)

Ir (PPy)₂ (3-MOI-PPy)

<781>

<782> 실시예 27: 중합성 화합물 Ir(4-MA-PPy)₂(PPy)의 합성

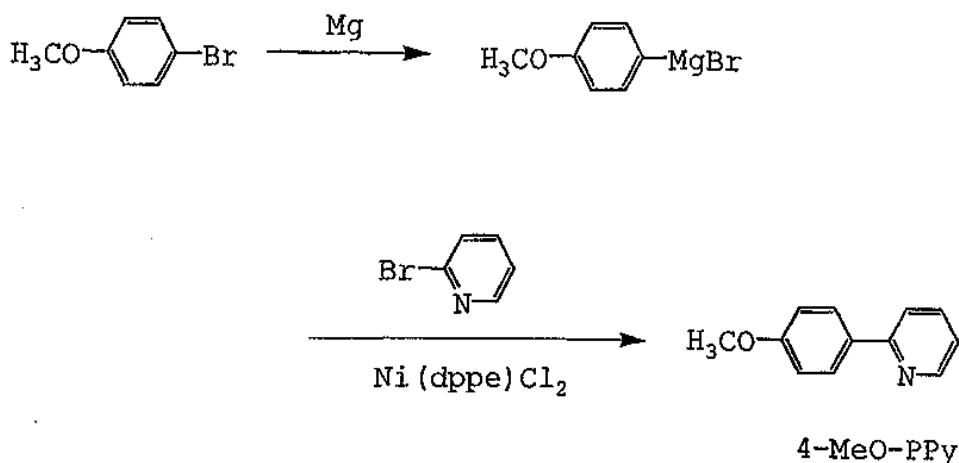
<783> 즉 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 아르곤 기류 하 건조 테트라히드로푸란(THF) 중에서 마그네슘 3.4g을 사용하여 통상의 방법으로 4-브로모아니솔 22.4g(120mmol)으로부터 (4-메톡시페닐)마그네슘 브로마이드를 합성하여, 건조 THF용액에 2-브로모피리딘 15.8g(100mmol)과 (1,2-비스(디페닐포스피노)에탄)디클로로니켈(II)(Ni(dppe)Cl₂) 1.8g을 용해시킨 용액에 서서히 첨가하고, 그 혼합물을 1시간 환류시켰다. 이 반응혼합물에 5% 염산수용액 250ml을 가한 후, 반응혼합물을 클로로포름으로 세정하였다. 수층은 탄산수소나트륨 수용액으로 중화시키고, 목적으로 하는 화합물을 클로로포름으로 추출하여 유기층을 감압 하에서 증류하였다. 증류액을 즉시 실온에서 고체화시켜, 2-(4-메톡시페닐)피리딘(4-MeO-PPy) 15.1g(81.5mmol)을 백색 고형분으로 얻었다. C, H 및 N의 원소분석 및 ¹H-NMR로 확인하였다.

<784> ¹H-NMR(CDC1₃, ppm): δ 8.65(d, 1H), 7.95(d, 2H), 7.71(t, 1H), 7.66(d, 1H), 7.16(t, 1H), 7.00(d, 2H), 3.86(s, 3H)

<785> 원소분석 Calcd: C 77.81, H 5.99, N 7.56

<786>

Found: C 77.52, H 6.10, N 7.40



<787>

<788>

(2) 4-MeO-PPy의 메톡시기를 통상의 방법으로 가수분해하였다.

<789>

즉, 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 밀폐용기 내에서 4-MeO-PPy 15.0g(80.1mmol)을 농축 염산에 용해시키고, 130℃에서 4시간 교반하였다. 반응종료 후, 반응혼합물을 탄산수소나트륨 수용액으로 중화시키고, 목적으로 하는 화합물을 클로로포름으로 추출하였다. 추출물을 클로로포름/헥산 용액으로부터 결정화하여, 2-(4-히드록시페닐)피리딘(4-HO-PPy) 10.0g(58.5mmol)을 무색 결정으로 얻었다. 생성물을 C, H 및 N의 원소분석 및 ¹H-NMR 으로 확인하였다.

<790>

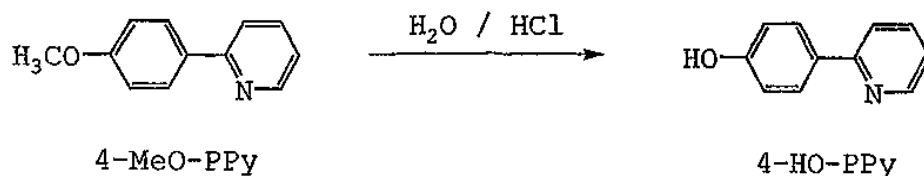
¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 8.63(d, 1H), 7.82(d, 2H), 7.74(t, 1H), 7.65(d, 1H), 7.20(t, 1H), 6.85(d, 2H)

<791>

원소분석 Calcd: C 77.17, H 5.30, N 8.18

<792>

Found: C 76.91, H 5.39, N 8.02



<793>

<794>

(3) 4-HO-PPy와 헥사클로로이리듐산나트륨 n-수화물(Na₃IrCl₆ · nH₂O)를 통상의 방법으로 반응시켜, 디(μ-클로로)테트라키스(2-(4-히드록시페닐)피리딘)다이리듐(III) ([Ir(4-HO-PPy)₂Cl₂]₂)를 합성하였다.

<795>

즉, 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 2-에톡시에탄올과 물의 3:1 혼합용제 400ml에 Na₃IrCl₆ · nH₂O 10.0g을 용해시키고, 아르곤 가스를 30분간 주입하였다. 그 다음, 아르곤 기류 하에서 상기 용액에 4-HO-PPy 8.6g(5.2mmol)을 가하여 용해시킨 후, 5시간 환류시켰다. 반응종료 후, 용제를 증류제거하고, 그 잔류물을 에탄올로 재결정하여 적갈색 결정의 [Ir(4-HO-PPy)₂Cl₂]₂를 5.88g(5.18mmol) 얻었다. 생성물을 C, H 및 N의 원소분석 및 ¹H-NMR 으로 확인하였다.

<796>

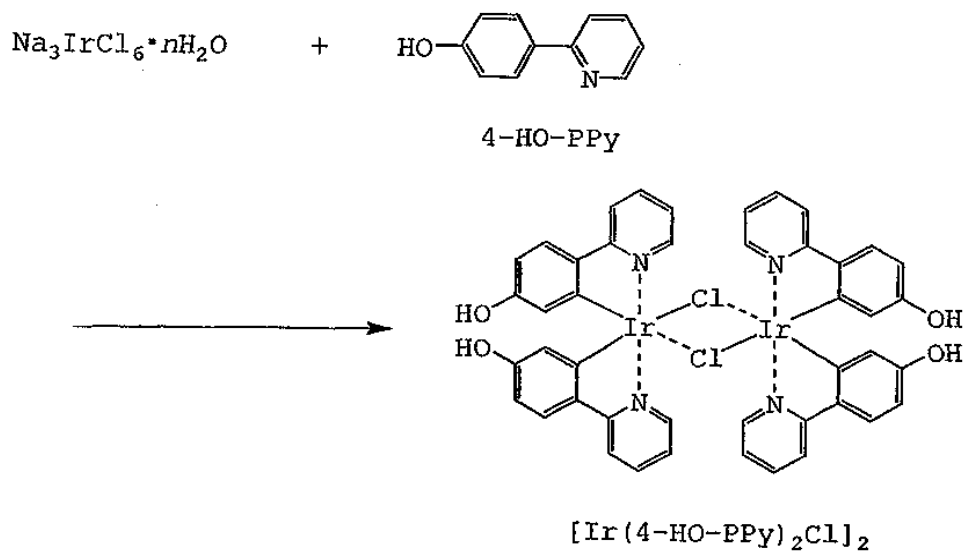
¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm): δ 9.66(d, 2H), 9.38(d, 2H), 7.95(m, 8H), 7.61(d, 2H), 7.54(d, 2H), 7.38(t, 2H), 7.26(t, 2H), 6.33(d, 2H), 6.28(d, 2H), 5.67(s, 2H), 5.12(s, 2H)

<797>

원소분석 Calcd: C 46.52, H 2.84, N 4.93

<798>

Found: C 46.33, H 2.51, N 4.76



<799>

<800>

(4) 은(I) 트리플루오로메탄술포네이트(AgCF_3SO_3)의 존재 하에서, $[\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2\text{Cl}]_2$ 와 2-페닐피리딘(PPy)를 통상의 방법으로 반응시켰다.

<801>

즉, 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 건조 톨루엔에 $[\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2\text{Cl}]_2$ 3.98g(3.5mmol) 및 PPy 15.5g(10.0mmol)을 현탁시킨 현탁액에 AgCF_3SO_3 1.98g을 첨가하고, 그 혼합물을 6시간 환류시켰다. 반응혼합물을 실리카겔 컬럼을 사용하여 정제한 후, 용매를 증류제거하여, 황색분말의 비스(2-(4-히드록시페닐)피리딘)(2-페닐피리딘)이리듐(III)($\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2(\text{PPy})$) 2.20g(3.2mmol)을 얻었다. 생성물을 C, H 및 N의 원소분석 및 $^1\text{H-NMR}$ 으로 확인하였다.

<802>

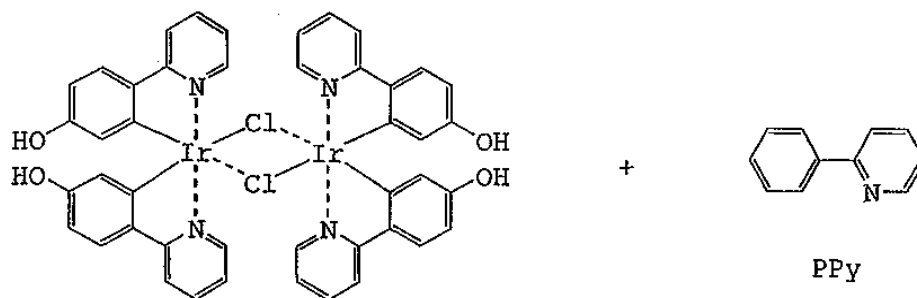
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}): \delta 7.88(\text{d}, 1\text{H}), 7.78(\text{d}, 2\text{H}), 7.6(\text{m}, 9\text{H}), 6.85(\text{m}, 8\text{H}), 6.64(\text{d}, 2\text{H})$

<803>

원소분석 Calcd: C 57.71, H 3.52, N 6.12

<804>

Found: C 57.46, H 3.49, N 5.99



<805>

<806>

(5) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, $\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2(\text{PPy})$ 1.37g(2.0mmol)과 염기로서 트리에틸아민 0.81g(8.0mmol)을 건조 THF에 용해시킨 용액에, 메타크릴로일 클로라이드 0.50g(4.8mmol)을 아르곤 기류 하에서 가하고, 그 혼합물을 20℃에서 5시간 반응시켰다. 반응혼합물로부터 트리에틸아민 히드록로라이드를 증류제거하고, 여액을 실리카겔 컬럼을 사용하여 정제한 후, 용제를 증류하여 비스(2-(4-메타크릴로일옥시페닐)피리딘)(2-페닐피리딘)이리듐(III)($\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2(\text{PPy})$) 1.55g (1.88mmol)을 얻었다. 생성물을 C, H 및 N의 원소분석 및 $^1\text{H-NMR}$ 으로 확인하였다.

<807>

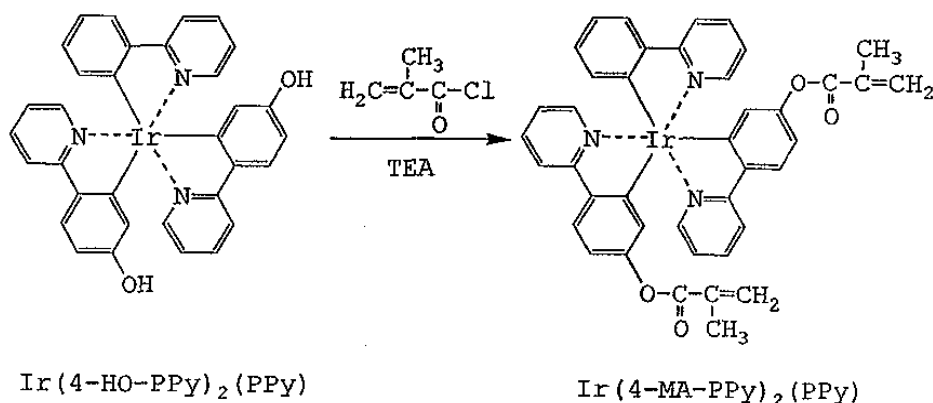
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 7.87(d, 1H), 7.78(d, 2H), 7.6(m, 9H), 6.8(m, 8H), 6.59(s, 2H), 6.35(s, 2H), 5.74(s, 2H), 2.08(s, 6H)

<808>

원소분석 Calcd: C 59.84, H 3.92, N 5.11

<809>

Found: C 59.95, H 3.82, N 5.04



<810>

<811>

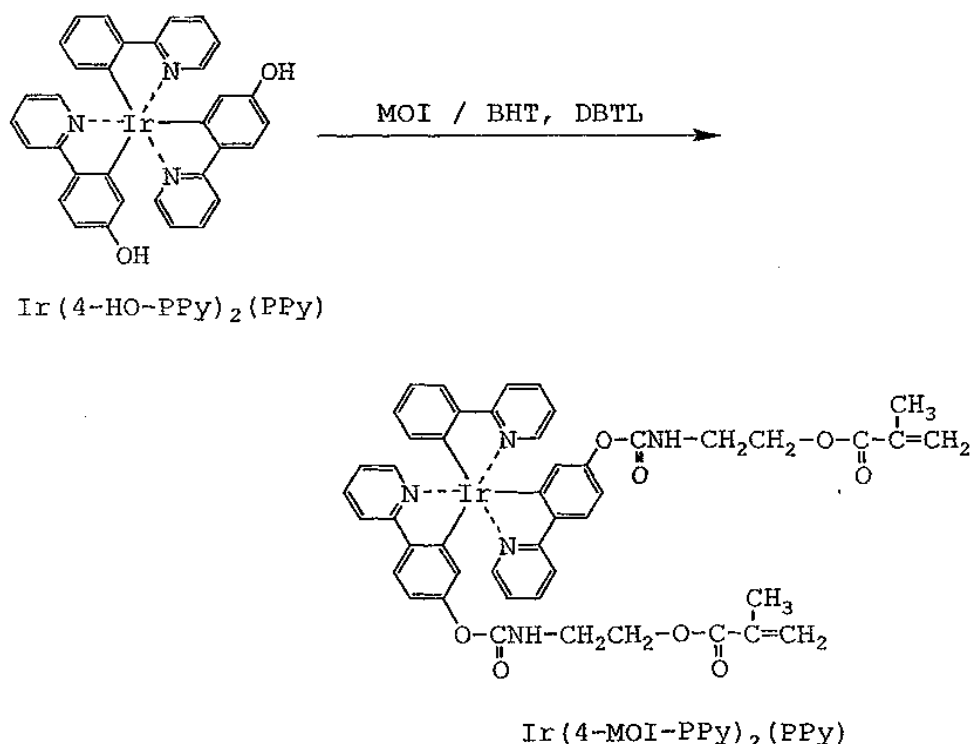
실시예 28: 중합성 화합물 $\text{Ir}(4\text{-MOI-PPy})_2(\text{PPy})$ 의 합성

<812> 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 건조 THF에 실시예 27과 동일한 방법으로 합성한 $\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2(\text{PPy})$ 1.37g(2.0mmol), 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(BHT) 18mg 및 디부틸주석(IV) 디라우레이트(DBTL) 26mg을 용해시킨 용액에 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트(상품명 "Karenz MOI", Showa Denko K. K. 제품, 이하 "MOI"라고 하는 경우도 있음) 0.75g(4.83mmol)을 아르곤 기류 하에서 가하고, 그 혼합물을 50℃에서 1시간 반응시켰다. 반응혼합물을 실리카겔 컬럼을 사용하여 정제한 후, 용매를 증류제거하여, 비스(2-(4-((2-메타크릴로일옥시에틸)카르바모일옥시)페닐)-피리딘)(2-페닐피리딘)이리듐(III)($\text{Ir}(4\text{-MOI-PPy})_2(\text{PPy})$) 1.68g(1.68mmol)을 얻었다. 생성물을 C, H 및 N의 원소분석 및 $^1\text{H-NMR}$ 으로 확인하였다.

<813> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 7.85(d, 1H), 7.81(d, 2H), 7.6(m, 9H), 6.8(m, 8H), 6.58(d, 2H), 6.12(s, 2H), 5.60(s, 2H), 5.21(br, 2H), 4.28(t, 4H), 3.58(m, 4H), 1.96(s, 6H)

<814> 원소분석 Calcd: C 56.62, H 4.25, N 7.02

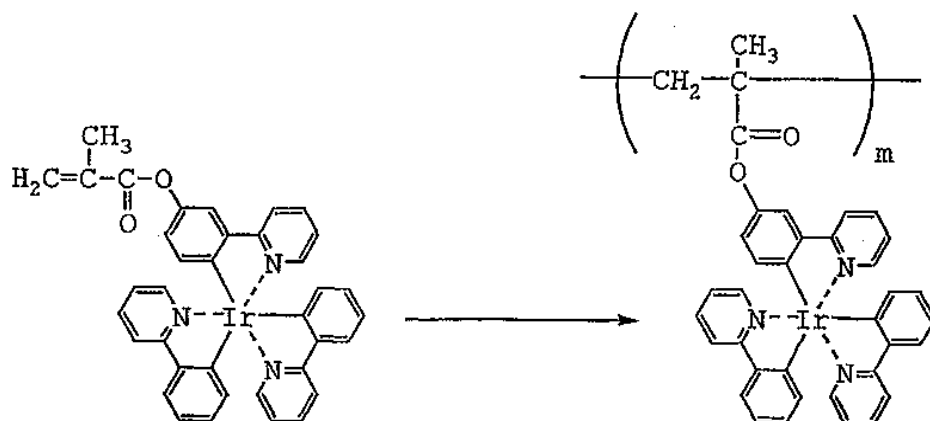
<815> Found: C 56.38, H 4.02, N 6.72



<816>

<817> 실시예 29: $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(\text{PPy})_2$ 폴리머의 합성

<818> 반응기에 실시예 25에서 합성한 $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(\text{PPy})_2$ 착체 1.11g(1.5mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol) 및 부틸아세테이트 10ml을 넣고, 질소분위기로 바꾸었다. 그 후, 혼합물을 80℃에서 10시간 반응시켰다(하기 반응스킴 참조). 반응종료 후, 반응혼합물을 아세톤에 적하하여 재침전을 행하고, 얻어진 폴리머를 여과하여 회수하였다. 회수된 폴리머의 클로로포름 용액을 메탄올에 적하함으로써 재침전하는 과정을 2회 더 반복하여 폴리머를 정제한 후, 회수하여 진공건조시켜, 목적으로 하는 $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(\text{PPy})_2$ 폴리머 0.92g을 분말로 얻었다. 얻어진 폴리머의 C, H 및 N 및 Ir의 원소분석으로부터 $\text{Ir}(3\text{-MA-PPy})(\text{PPy})_2$ 와 동일한 조성을 갖는 폴리머임을 확인하였다. 폴리머의 중량평균분자량은 폴리스티렌환산(GPC측정, 용출액:THF)으로 12,000이었다.



Ir(3-MA-PPy)(PPy)₂

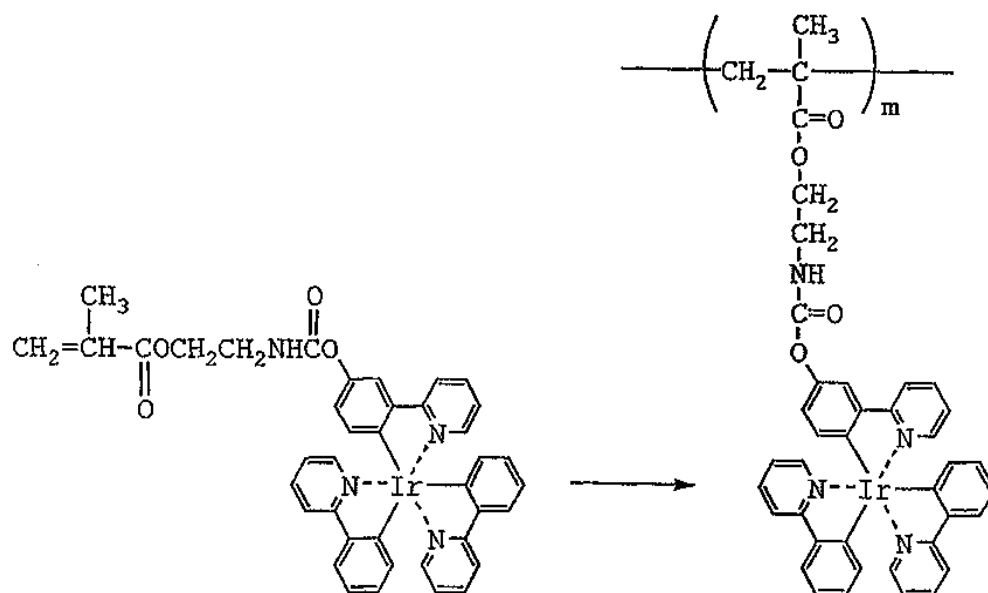
<819>

<820>

실시예 30: Ir(3-MOI-PPy)(PPy)₂ 폴리머의 합성

<821>

반응기에 실시예 26에서 합성한 Ir(3-MOI-PPy)(PPy)₂ 착체 1.11g(1.5mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol) 및 부틸아세테이트 10ml을 넣고, 질소분위기로 바꾸었다. 그 후, 혼합물을 80℃에서 10시간 반응시켰다(하기 반응스킴 참조). 반응종료 후, 반응혼합물을 아세톤에 적하하여 재침전을 행하고, 얻어진 폴리머를 여과하여 회수하였다. 회수된 폴리머의 클로로포름 용액을 메탄올에 적하함으로써 재침전하는 과정을 2회 더 반복하여 폴리머를 정제한 후, 회수하여 진공건조시켜, 목적으로 하는 Ir(3-MOI-PPy)(PPy)₂ 폴리머 1.02g를 분말로 얻었다. 얻어진 폴리머의 C, H 및 N 및 Ir의 원소분석으로부터 Ir(3-MOI-PPy)(PPy)₂와 실제적으로 동일한 조성을 갖는 폴리머임을 확인하였다. 폴리머의 중량평균분자량은 폴리스티렌환산(GPC측정, 용출액: THF)으로 20,000이었다.



Ir(PPy)₂(3-MOI-PPy)

<822>

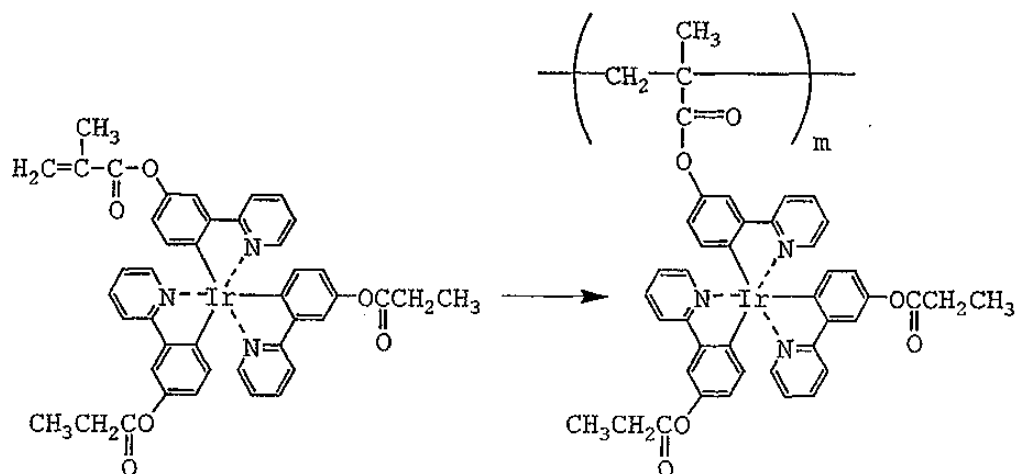
<823>

실시예 31: Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 폴리머의 합성

<824>

반응기에 실시예 1에서 합성한 Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 착체 2.22g(2.5mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol) 및 부틸아세테이트 30ml을 넣고, 질소분위기로 바꾸었다. 그 후, 혼합물을 80℃에서

서 10시간 반응시켰다(하기 반응스킴 참조). 반응종료 후, 반응혼합물을 아세톤에 적하하여 재침전을 행하고, 얻어진 폴리머를 여과하여 회수하였다. 회수된 폴리머의 클로로포름 용액을 메탄올에 적하함으로써 재침전하는 과정을 2회 더 반복하여 폴리머를 정제한 후, 회수하여 진공건조시켜, 목적으로 하는 Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 폴리머 1.85g을 분말로 얻었다. 얻어진 폴리머의 C, H 및 N 및 Ir의 원소분석으로부터 Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂와 동일한 조성을 갖는 폴리머임을 확인하였다. 폴리머의 중량평균분자량은 폴리스티렌환산(GPC측정, 용출액: THF)으로 8,000이었다.



Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂

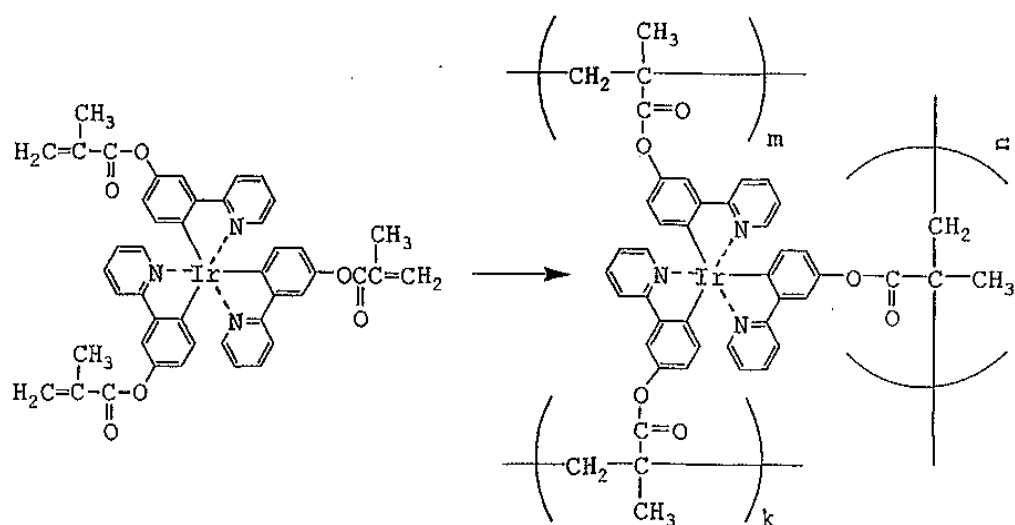
<825>

<826>

실시예 32: Ir(3-MA-PPy)₃ 폴리머의 합성

<827>

반응기에 실시예 12에서 합성한 Ir(3-MA-PPy)₃ 착체 2.28g(2.5mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol) 및 부틸아세테이트 30ml을 넣고, 질소분위기로 바꾸었다. 그 후, 혼합물을 80℃에서 10시간 반응시켰다(하기 반응스킴 참조). 불용성 폴리머가 침전되었다. 이 폴리머를 여과회수하고, 클로로포름 100ml, 메탄올 100ml로 세정한 후 진공건조하여, 목적으로 하는 Ir(3-MA-PPy)₃폴리머 2.10g을 분말로 얻었다. 얻어진 폴리머의 C, H 및 N 및 Ir의 원소분석으로부터 Ir(3-MA-PPy)₃와 실질적으로 동일한 조성을 갖는 것을 확인하였다. 이 폴리머는 가교구조를 갖고, 다수의 통상의 유기용제에 불용이어서, GPC에 의한 분자량 측정이 불가능하다고 생각된다.



Ir(3-MA-PPy)₃

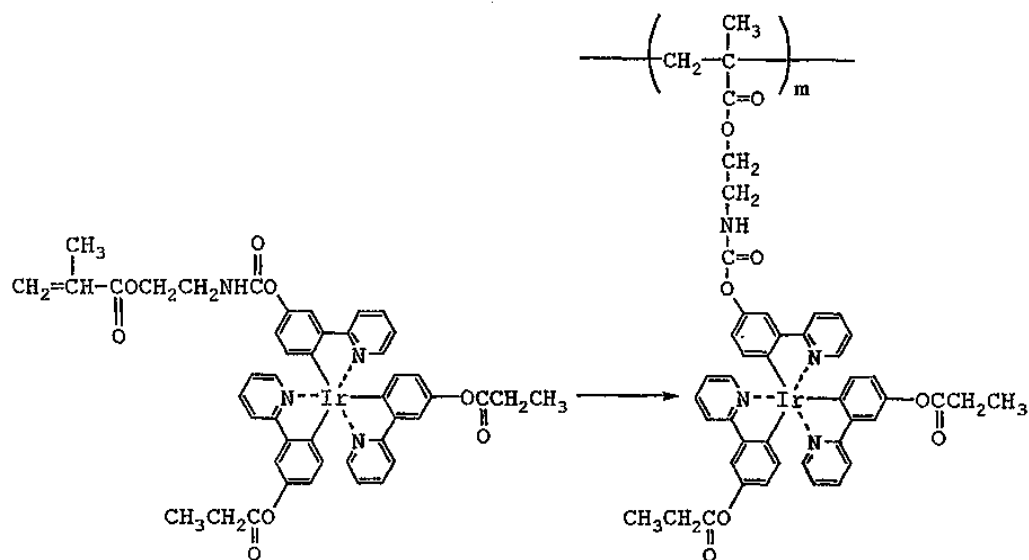
<828>

<829>

실시예 33: Ir(3-MOI-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 폴리머의 합성

<830>

반응기에 실시예 3에서 합성한 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 착체 2.43g(2.5mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol) 및 부틸아세테이트 30ml을 넣고, 질소분위기로 바꾸었다. 그 후, 혼합물을 80℃에서 10시간 반응시켰다(하기 반응스킴 참조). 반응종료 후, 반응혼합물을 아세톤에 적하하여 재침전을 행하고, 얻어진 폴리머를 여과하여 회수하였다. 회수된 폴리머의 클로로포름 용액을 메탄올에 적하함으로써 재침전하는 과정을 2회 더 반복하여 폴리머를 정제한 후, 회수하여 진공건조시켜, 목적으로 하는 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 폴리머 2.05g을 분말로 얻었다. 얻어진 폴리머의 C, H 및 N 및 Ir의 원소분석으로부터 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 와 실질적으로 동일한 조성을 갖는 것을 확인하였다. 폴리머의 중량평균분자량은 폴리스티렌환산(GPC 측정, 용출액:THF)으로 18,000이었다.



$\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$

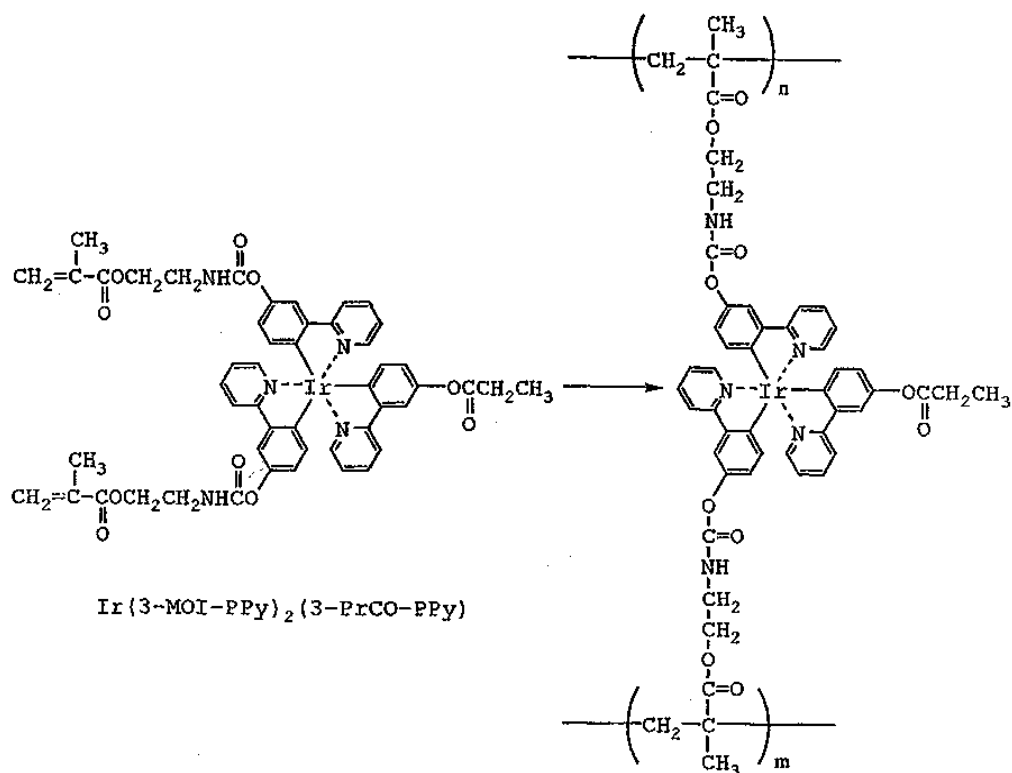
<831>

<832>

실시예 34: $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})_2(3\text{-PrCO-PPy})$ 폴리머의 합성

<833>

반응기에 실시예 13에서 합성한 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})_2(3\text{-PrCO-PPy})$ 착체 2.46g(2.5mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol) 및 부틸아세테이트 30ml을 넣고, 질소분위기로 바꾸었다. 그 후, 혼합물을 80℃에서 10시간 반응시켰다(하기 반응스킴 참조). 불용성 폴리머가 침전되었다. 이 폴리머를 여과회수하고, 클로로포름 100ml, 메탄올 100ml로 세정한 후, 진공건조하여, 목적으로 하는 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})_2(3\text{-PrCO-PPy})$ 폴리머 2.21g을 분말로 얻었다. 얻어진 폴리머의 C, H 및 N 및 Ir의 원소분석으로부터 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})_2(3\text{-PrCO-PPy})$ 와 실질적으로 동일한 조성을 갖는 것을 확인하였다. 이 폴리머는 가교구조를 갖고, 다수의 통상의 유기용제에 불용이어서, GPC에 의한 분자량 측정이 불가능하다고 생각된다.



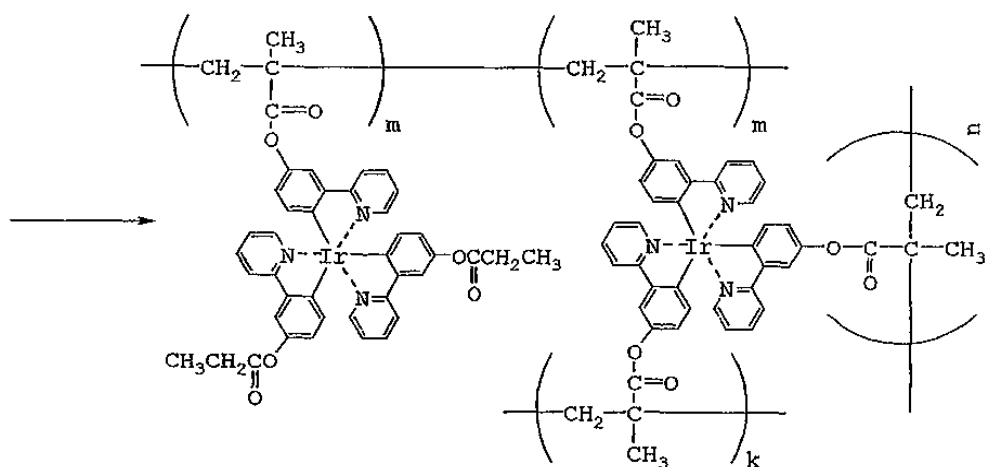
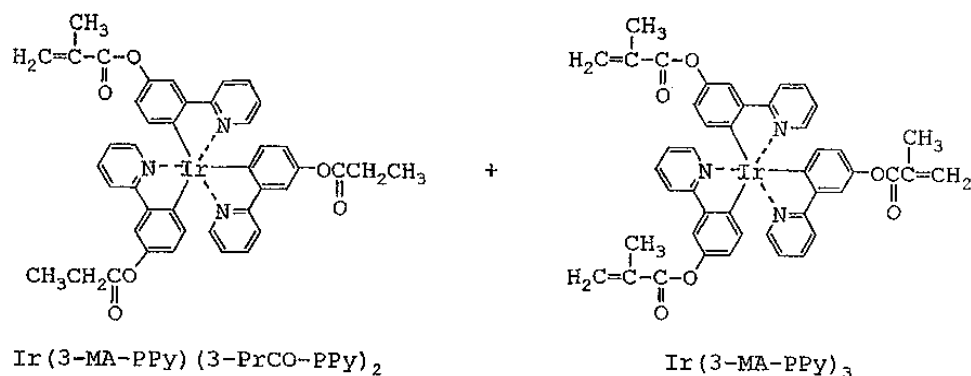
<834>

<835>

실시예 35: Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂/Ir(3-MA-PPy)₃ 코폴리머의 합성

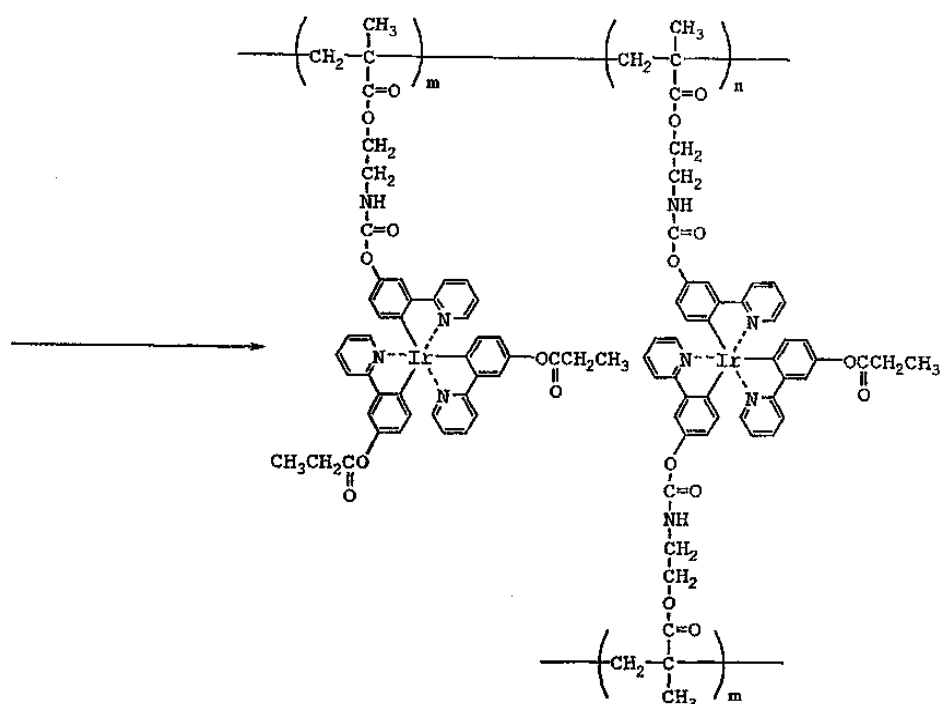
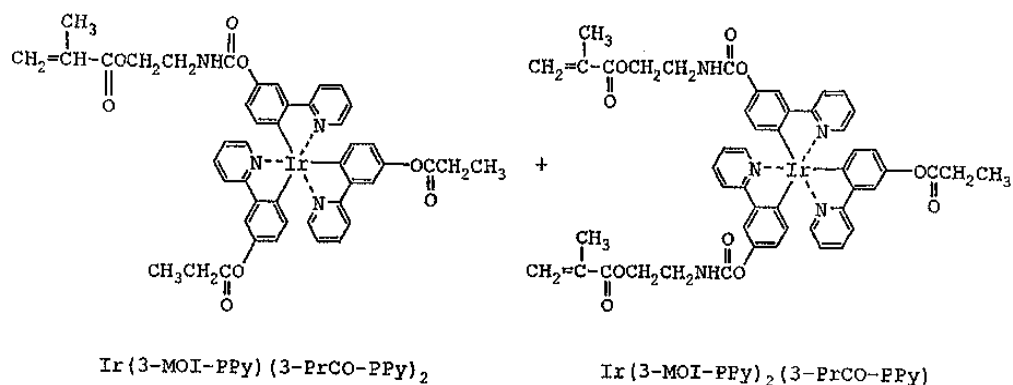
<836>

반응기에 실시예 1에서 합성한 Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂ 착체 1.11g(1.25mmol), 실시예 12에서 합성한 Ir(3-MA-PPy)₃ 착체 1.14g(1.25mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol) 및 부틸아세테이트 30ml을 넣고, 질소분위기로 바꾸었다. 그 후, 혼합물을 80℃에서 10시간 반응시켰다(하기 반응스킴 참조). 불용성 폴리머가 침전되었다. 이 폴리머를 여과회수하고, 클로로포름 100ml, 메탄올 100ml로 세정한 후, 진공건조하여, 목적으로 하는 Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂/Ir(3-MA-PPy)₃ 코폴리머 2.05g을 분말로 얻었다. 얻어진 코폴리머의 C, H 및 N 및 Ir의 원소분석으로부터 Ir(3-MA-PPy)(3-PrCO-PPy)₂와 Ir(3-MA-PPy)₃가 1:1의 몰비로 중합되었음을 확인하였다. 이 코폴리머는 가교구조를 갖고, 다수의 통상의 유기용제에 불용이어서, GPC에 의한 분자량 측정이 불가능하다고 생각된다.



실시예 36: $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2/\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})_2(3\text{-PrCO-PPy})$ 코폴리머의 합성

반응기에 실시예 3에서 합성한 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 착체 1.21g(1.25mmol), 실시예 13에서 합성한 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})_2(3\text{-PrCO-PPy})$ 착체 1.23g(1.25mmol), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN) 0.010g(0.061mmol) 및 부틸아세테이트 30ml을 넣고, 질소분위기로 바꾸었다. 그 후, 혼합물을 80℃에서 10시간 반응시켰다(하기 반응스킴 참조). 불용성 폴리머가 침전되었다. 이 폴리머를 여과회수하고, 클로로포름 100ml, 메탄올 100ml로 세정한 후, 진공건조하여, 목적으로 하는 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2/\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})_2(3\text{-PrCO-PPy})$ 코폴리머 2.18g을 분말로 얻었다. 얻어진 코폴리머의 C, H 및 N 및 Ir의 원소분석으로부터 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})(3\text{-PrCO-PPy})_2$ 과 $\text{Ir}(3\text{-MOI-PPy})_2(3\text{-PrCO-PPy})$ 가 1:1의 몰비로 중합되었음을 확인하였다. 이 코폴리머는 가교구조를 갖고, 다수의 통상의 유기용제에 불용이어서, GPC에 의한 분자량 측정이 불가능하다고 생각된다.



<840>

<841>

실시예 37: 중합성 화합물 (8-노넨-2,4-디오네이토) 비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(\text{PPy})_2(1\text{-Bu-acac})$)로 약칭함)의 합성

<842>

하기 반응스킴에 나타내었듯이, 통상의 방법으로 합성한 디(μ -클로로)테트라키스(2-페닐피리딘)다이리듐(III)(이하, $[\text{Ir}(\text{PPy})_2\text{Cl}]_2$ 로 약칭함)와 공지된 방법(H. Gerlach et al., Helv. Chim. Acta, 60, 638(1977))에 의해 합성한 8-노넨-2,4-디온을 반응시켜 $\text{Ir}(\text{PPy})_2(1\text{-Bu-acac})$ 을 합성하였다.

<843>

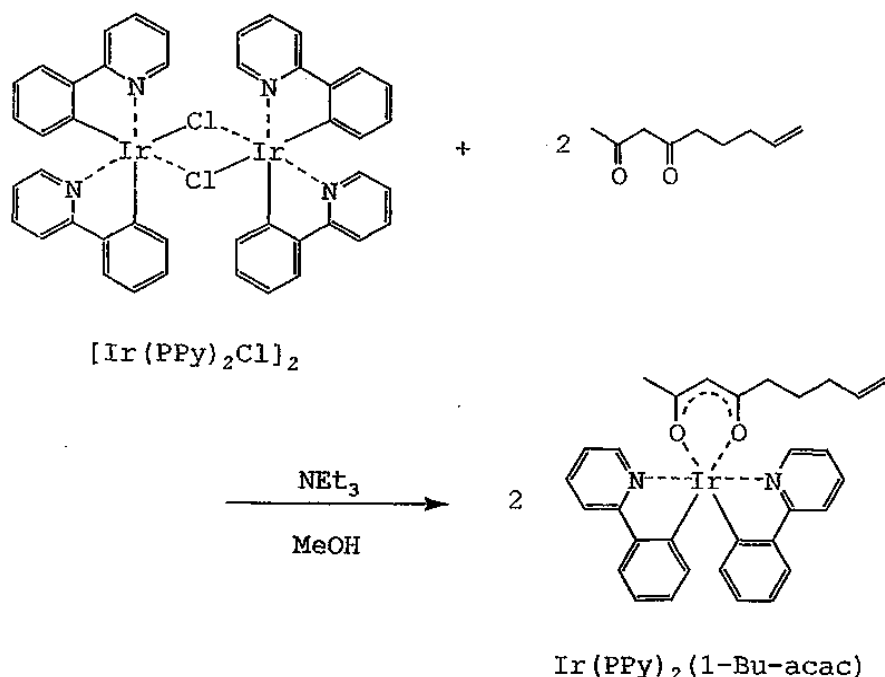
즉, $[\text{Ir}(\text{PPy})_2\text{Cl}]_2$ 261mg(0.24mmol)을 질소가스로 탈기한 메탄올 30ml에 현탁시키고, 이것에 8-노넨-2,4-디온 87mg(0.56mmol) 및 트리에틸아민 76mg(0.75mmol)을 가하고, 얻어진 혼합물을 오일배스에서 3시간 환류가열시켰다. 얻어진 옅은 황색의 반응혼합물을 실온까지 냉각하고, 회전식 증발기를 사용하여 농축하였다. 그 다음, 이 반응혼합물에 염산 희석액 200ml와 클로로포름 50ml를 가하고, 얻어진 혼합물을 세게 교반하였다. 클로로포름층을 분리하여 마그네슘 술페이트로 건조시키고, 용제를 감압 하에서 증류제거하였다. 얻어진 황색의 잔류물을 디클로로메탄에 용해시키고, 이 용액을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 옅은 황색의 주 생성물을 분리하였다. 그 생성물 용액을 감압 하에서 농축한 후, 이것에 소량의 헥산을 가한 다음, -20°C 로 냉각하여, 목적으로 하는 옅은 황색 결정의 $\text{Ir}(\text{PPy})_2(1\text{-Bu-acac})$ 을 270mg(0.41mmol) 얻었다(수율: 85%). 생성물을 C, H 및 N의 원소분석 및

^1H -NMR으로 확인하였다.

<844> ^1H -NMR(CDCl_3 , ppm): δ 8.49(d, $J=5.7\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.83(t, $J=7.8\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.70(m, 2H, PPy), 7.54(t, $J=6.8\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.10(m, 2H, PPy), 6.80(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, PPy), 6.68(m, 2H, PPy), 6.35(d, $J=6.2\text{Hz}$, 1H, PPy), 6.25(d, $J=6.2\text{Hz}$, 1H, PPy), 5.61(m, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.19(s, 1H, 디케토네이트-메탄), 4.86(m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.99(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, 메틸렌), 1.79(s, 3H, CH_3), 1.72(m, 2H, 메틸렌), 1.38(m, 2H, 메틸렌)

<845> 원소분석 Calcd: C 56.95, H 4.47, N 4.28($\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{IrN}_2\text{O}_2$)

<846> Found: C 55.84, H 4.32, N 3.97



<847>

<848> 실시예 38: 중합성 화합물 [6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디오네이트]비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1\text{-(St-Me)-acac}]$ 라고 약칭함)의 합성

<849> (1) 하기 반응스킴에서 나타내었듯이, 아세틸아세톤과 4-비닐벤질 클로라이드를 반응시켜, 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온을 합성하였다.

<850> 즉, 수산화나트륨 1.23g(60% in oil)(31mmol)을 질소분위기 하에서 칭량하고, 이것에 건조 테트라히드로푸란(이하, THF로 약칭함) 60ml을 가하고, 그 혼합물을 아이스배스에서 0°C 까지 냉각시켰다. 이 현탁액에 아세틸아세톤 2.5g(24mmol)과 헥사메틸포스포리트리아미드 1ml의 혼합액을 적하하여, 무색의 침전물을 생성하였다. 혼합물을 0°C 에서 10분간 교반한 후, n-부틸리튬의 헥산용액(1.6M) 17.5ml(28mmol)을 적하하여 침전물을 용해시키고, 그 혼합물을 0°C 에서 20분간 더 교반하였다. 얻어진 열은 황색의 용액에 4-비닐벤질 클로라이드 4.0g(26mmol)을 적하하고, 그 반응혼합물을 실온으로 되돌리고 20분간 교반하였다. 그 다음, 이것에 회석 염산을 가하여 수층을 산성으로 하였다. 유기층을 포화 염화나트륨으로 세정하고, 마그네슘술페이트로 건조시킨 후, 용제를 회전식 증발기를 사용하여 증류제거하였다. 얻어진 반응혼합물을 실리카겔 컬럼에 충전하고, 헥산/디클로로메탄(1:1(부피비)) 혼합용제로 전개시켜 주 생성물을 분리하였다. 얻어진 용액으로부터 용제를 증류제거하여, 목적으로 하는 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온 3.0g(14mmol)을 갈색 액체로서 얻었다. 수율은 56%이었다. C 및 H의 원소분석, ^1H -NMR로 확인하였다.

<851> ^1H -NMR(CDCl_3 , ppm):

<852> 엔올; δ 7.33(d, $J=8.1\text{Hz}$, 2H, 방향족), 7.14(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, 방향족), 6.68(dd, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, 비닐), 5.70(d, $J=17.0\text{Hz}$, 1H, 비닐), 5.46(s, 1H, 디케토네이트-메탄), 5.20(d, $J=11.1\text{Hz}$, 1H, 비닐), 2.91(t,

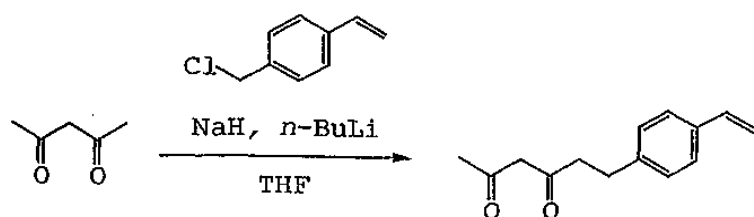
J=5.7Hz, 2H, 메틸렌), 2.58(t, J=7.3Hz, 2H, 메틸렌), 2.03(s, 3H, 메틸)

<853> 케토; δ 7.33(d, J=8.1Hz, 2H, 방향족), 7.14(d, J=8.4Hz, 2H, 방향족), 6.68(dd, J=8.1Hz, 1H, 비닐), 5.70(d, J=17.0Hz, 1H, 비닐), 5.20(d, J=11.1Hz, 1H, 비닐), 3.53(s, 2H, C(=O)CH₂C(=O)), 2.89(m, 4H, 에틸렌), 2.19 (s, 3H, 메틸)

<854> 엔올:케토 = 6:1

<855> 원소분석 Calcd: C 77.75, H 7.46 (C₁₄H₉O₂)

<856> Found: C 77.49, H 7.52



<857>

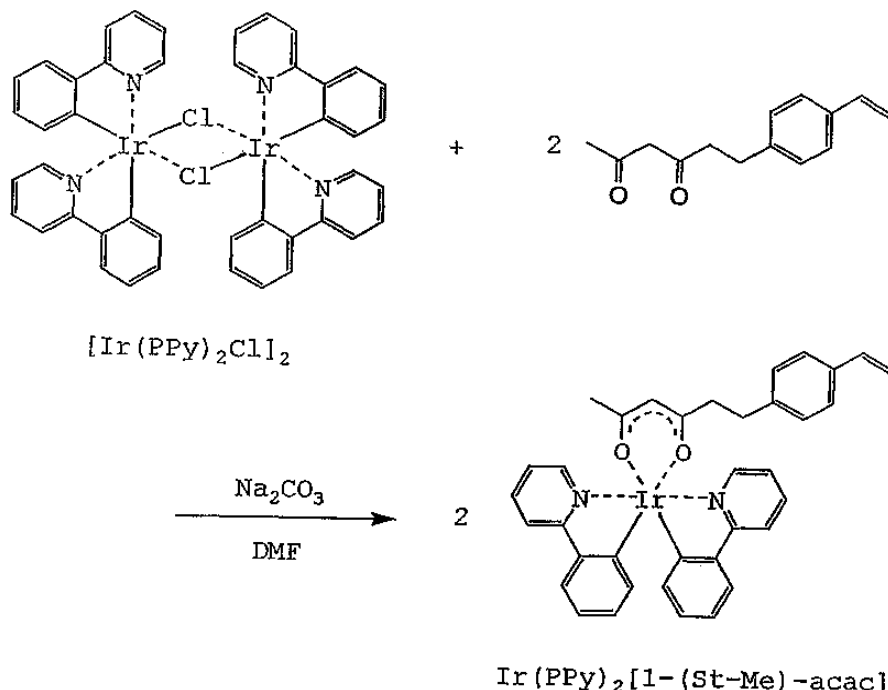
<858> (2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 이렇게 하여 얻어진 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온과 통상의 방법으로 합성한 [Ir(PPy)₂Cl]₂을 반응시켜 Ir(PPy)₂[1-(St-Me)-acac]을 합성하였다.

<859> 즉, 5ml N,N-디메틸포름아미드(이하, DMF라고 약칭함)에 [Ir(PPy)₂Cl]₂ 342mg(0.32mmol), 탄산나트륨 158mg(1.5mmol) 및 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 5mg(0.023mmol)을 용해시킨 용액에, 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온 210mg(0.97mmol)을 가하고, 그 혼합물을 65°C에서 가열교반하였다. 그 다음, 반응혼합물을 실온까지 냉각하고, 이것에 염산 희석액을 가한 후, 얼은 황색의 성분을 클로로포름으로 추출하였다. 회전식 증발기를 사용하여 용제를 제거한 후, 잔류물을 소량의 디클로로메탄에 용해시키고, 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용출액: 디클로로메탄)로 황색의 주 성분을 분리하였다. 이 용액을 감압 하에서 농축건조하고, 그 잔류물에 디클로로메탄/헥산 혼합용제를 가하여 -20°C에서 재결정을 행하여, 목적으로 하는 얼은 황색결정의 Ir(PPy)₂[1-(St-Me)-acac]을 354mg(0.49mmol) 얻었다. 수율은 78%였다. C, H 및 N의 원소분석, ¹H-NMR로 확인하였다.

<860> ¹H NMR(CDC₃) : δ 8.47(d, J=5.7Hz, 1H, PPy), 8.21(d, J=5.7Hz, 1H, PPy), 7.9-7.5 (m, 6H, PPy), 7.18(d, J=8.1Hz, 2H, 스티릴-방향족), 7.00(m, 2H, PPy), 6.89(d, J=8.1Hz, 2H, 스티릴-방향족), 6.75(m, 5H, PPy 및 비닐), 6.28 (t, J=7.3Hz, 2H, PPy), 7.67(d, J=17.6Hz, 1H, 비닐), 5.19(d, J=9.5Hz, 1H, 비닐), 5.17(s, 1H, 디케토네이트-메틴), 2.60(t, J=7.3Hz, 2H, 에틸렌), 2.36(m, 2H, 에틸렌), 1.75(s, 3H, 메틸)

<861> 원소분석 Calcd: C 60.40, H 4.36, N 3.91(C₃₆H₃₁IrN₂O₂)

<862> Found: C 61.35, H 4.34, N 3.83



<863>

<864>

실시예 39: 중합성 화합물 (9-아크릴로일옥시-2,4-노난디오네이트)비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1-(\text{A-Bu})-\text{acac}]$ 으로 약칭함)의 합성

<865>

(1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, (9-히드록시-2,4-노난디오네이트)비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1-(\text{OH-Bu})-\text{acac}]$)을 통상의 방법으로 합성하였다.

<866>

즉, THF 10ml에 실시예 37과 동일한 방법으로 합성한 $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1-\text{Bu}-\text{acac}]$ 167mg(0.276mmol)을 용해시킨 용액에, 9-보라비시클로[3.3.1]노난(이하, 9-BBN으로 약칭함)의 0.5M THF용액 1.0ml(0.5mmol)을 적하하고, 이 용액을 25분간 환류가열하였다. 그 다음, 이 반응혼합물에 3M NaOH 수용액 0.2ml(0.60mmol), 35% H_2O_2 용액 0.060ml(0.62mmol)을 순차로 가하고, 그 혼합물을 실온에서 12시간 교반하였다. 그 다음, 물 20ml를 가하고, 그 혼합물을 회전식 증발기를 사용하여 농축하였다. 크로로포름을 첨가하고 잘 흔든 후, 유기층을 감압 하에서 농축건조하였다. 얻어진 황색 고형분을 소량의 디클로로메탄에 용해시키고, 그 용액을 실리카겔 컬럼에 충전한 후, 디클로로메탄을 흘려보내어 용출된 불순물을 제거하였다. 계속하여, 디클로로메탄/에틸아세테이트 1:1(부피비) 혼합용제를 흘려보내어, 얻은 황색의 착체를 용출시켜 회수하고, 감압 하에서 건조한 후, -20°C 에서 그 잔류물을 디클로로메탄/헥산 혼합액으로 재결정하여, 황색 고형분의 $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1-(\text{OH-Bu})-\text{acac}]$ 23mg(0.034mmol)을 얻었다. 수율은 13%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<867>

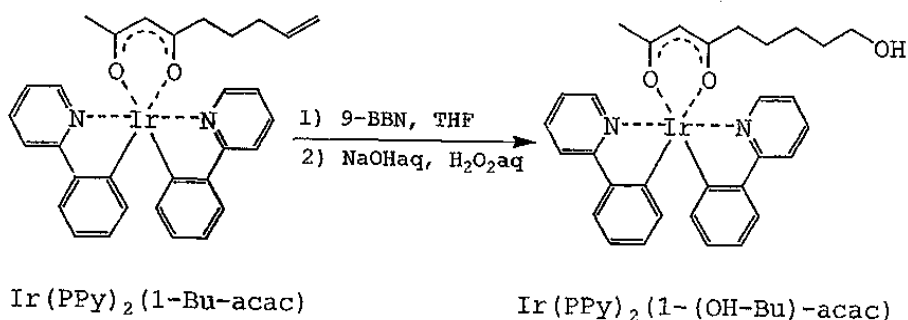
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 8.50(d, $J=5.9\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.82(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.72(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.55(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.12(t, $J=5.9\text{Hz}$, 2H, PPy), 6.81(t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H, PPy), 6.69(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, PPy), 6.31(d, $J=5.9\text{Hz}$, 1H, PPy), 6.26(d, $J=5.9\text{Hz}$, 1H, PPy), 5.19(s, 1H, 디케토네이트-메틴), 3.44(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, CH_2OH), 1.98(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, 메틸렌), 1.79(s, 3H, 메틸), 1.34(m, 4H, 메틸렌), 1.05(m, 2H, 메틸렌)

<868>

원소분석 Calcd: C 55.42, H 4.65, N 4.17 ($\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{O}_3$)

<869>

Found: C 55.76, H 4.71, N 4.19



<870>

<871>

(2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, $\text{Ir(PPy)}_2[1\text{-(OH-Bu)-acac}]$ 와 아크릴로일 클로라이드를 반응시켜 $\text{Ir(PPy)}_2[1\text{-(A-Bu)-acac}]$ 를 합성하였다.

<872>

즉, 디클로로메탄 10ml에 $\text{Ir(PPy)}_2[1\text{-(OH-Bu)-acac}]$ 95mg(0.14mmol)을 용해시킨 용액에 트리에틸아민 0.10ml(0.72mmol)을 가하였다. 이 용액에 아크릴로일 클로라이드 0.060ml(0.74mmol)을 가하고, 그 혼합물을 실온에서 30분간 교반하였다. 그 다음, 그 혼합물에 메탄올 1ml를 가한 후, 감압 하에서 용제를 증류하고, 잔류물을 실리카겔 컬럼(용출액:디클로로메탄)에 통과시켜, 최초 용출된 황색용액을 분리하여 감압 하에서 농축건조시켰다. 그 잔류물을 -20°C 에서 디클로로메탄/헥산 혼합액으로 재결정하여, 목적으로 하는 옅은 황색 고형분의 $\text{Ir(PPy)}_2[1\text{-(A-Bu)-acac}]$ 99mg(0.14mmol)을 얻었다. 수율은 96%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<873>

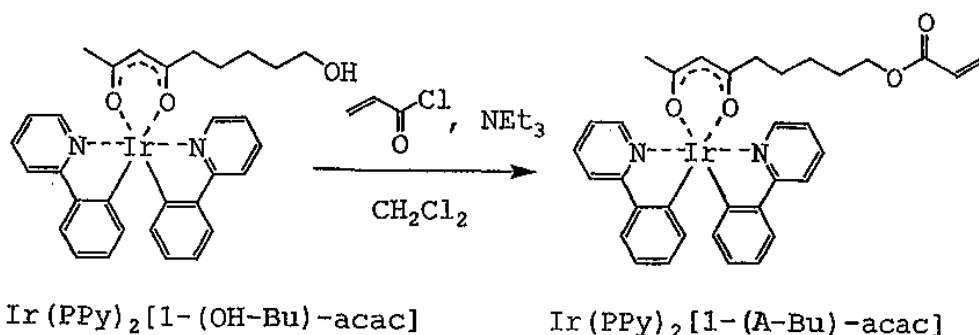
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8.50(d, $J=5.9\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.80(m, 4H, PPy), 7.51(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.18(t, $J=5.9\text{Hz}$, 2H, PPy), 6.84(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, PPy), 6.70(t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H, PPy), 6.25(m, 3H, PPy+비닐), 6.12(dd, $J=15.6, 9.3\text{Hz}$, 1H, 비닐), 5.75(d, $J=9.3\text{Hz}$, 1H, 비닐), 5.17(s, 1H, 디케토네이트-메틴), 4.05(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, $-\text{COOCH}_2-$), 1.84(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, 메틸렌), 1.80(s, 3H, 메틸), 1.34(m, 4H, 메틸렌), 1.06(m, 2H, 메틸렌)

<874>

원소분석 Calcd: C 56.26, H 4.58, N 3.86 ($\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{IrN}_2\text{O}_4$)

<875>

Found: C 56.55, H 4.53, N 3.60



<876>

<877>

실시예 40: 중합성 화합물 {1-[4-(2-메타크릴로일옥시)에틸카르바모일옥시페닐]-3-페닐-1,3-프로판-디오네이토}비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, $\text{Ir(PPy)}_2(\text{MOI-Ph-acac})$ 로 약칭함)의 합성

<878>

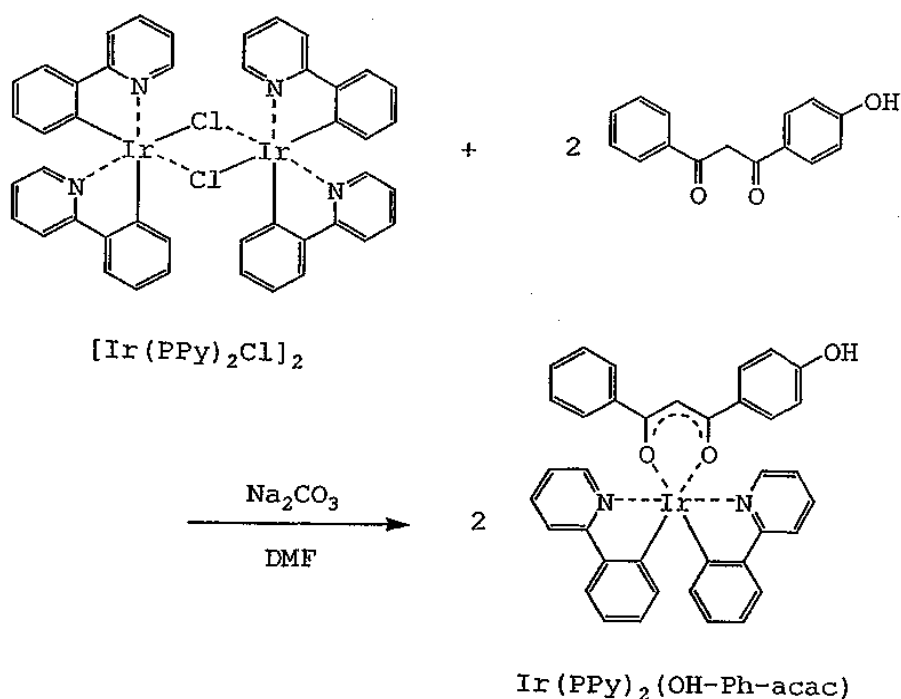
(1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 통상의 방법으로 합성한 디(μ -클로로)테트라키스(2-페닐피리딘)다이리듐(III)($[\text{Ir(PPy)}_2\text{Cl}]_2$)와 공지의 방법(M. Cushman et al., Tetrahedron Lett., 31, 6497(1990))을 참조하여 합성한 p-히드록시디벤조일메탄을 반응시켜 [1-(4-히드록시페닐)-3-페닐-1,3-프로판-디오네이토]비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, $\text{Ir(PPy)}_2(\text{OH-Ph-acac})$ 으로 약칭함)을 합성하였다.

<879> 즉, $[\text{Ir}(\text{PPy})_2\text{Cl}]_2$ 112mg(0.10mmol), 탄산나트륨 64mg(0.60mmol) 및 p-히드록시디벤조일메탄을 10ml DMF 용액에 용해시키고, 이 용액을 60℃에서 0.5시간 가열교반하였다. 얻어진 반응혼합물을 100ml 염산희석액에 붓고, 이리듬 착체를 클로로포름으로 추출하였다. 클로로포름을 회전식 증발기를 사용하여 증류제거하고, 잔류물을 소량의 디클로로메탄에 용해시킨 후 실리카겔 컬럼에 충전시켰다. 디클로로메탄/아세톤 30:10(부피비)의 혼합용제로 전개하여 오렌지색의 성분을 용출시켜 회수하고, 감압 하에서 농축건조시켰다. 얻어진 고형분을 소량의 디에틸에테르에 용해시키고, 이것에 헥산을 가하였다. 침전물을 여과수집하고 감압 하에서 건조시켜, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{PPy})_2(\text{OH-Ph-acac})$ 111mg(0.15mmol)을 오렌지색 고형분으로 얻었다. 수율은 72%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<880> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8.58(d, 2H, PPy), 7.9-6.7(m, 21H, PPy+페닐), 6.52(s, 1H, 디케토네이트-메틴), 6.37(d, 2H, PPy), 4.91(s, 1H, OH)

<881> 원소분석 Calcd: C 60.07, H 3.68, N 3.79 ($\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{IrN}_3\text{O}_3$)

<882> Found: C 60.77, H 3.75, N 3.62

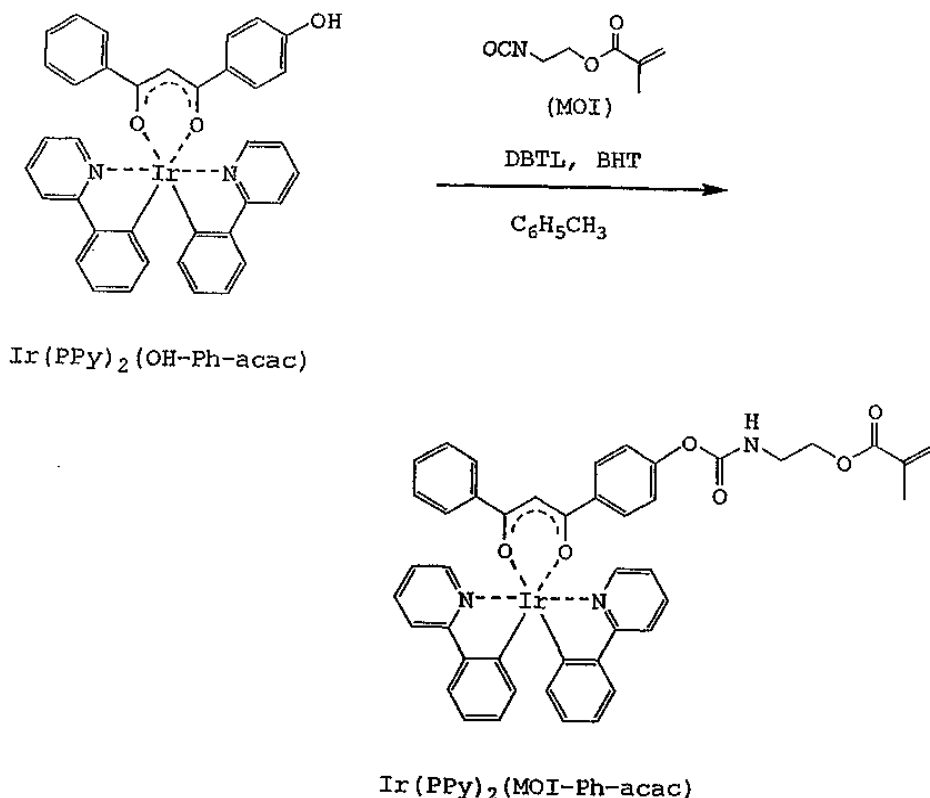


<883>

<884> (2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 얻어진 $\text{Ir}(\text{PPy})_2(\text{OH-Ph-acac})$ 과 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트(상품명 "Karenz MOI", Showa Denko K. K. 제품, 이하 "MOI"라고 하는 경우도 있음)를 반응시켜, $\text{Ir}(\text{PPy})_2(\text{MOI-Ph-acac})$ 를 합성하였다.

<885> 즉, 톨루엔 50ml에 $\text{Ir}(\text{PPy})_2(\text{OH-Ph-acac})$ 110mg(0.15mmol)을 용해시킨 용액에 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(이하, BHT로 약칭함) 5mg(0.023mmol), 디부틸주석(IV) 디라우레이트(이하, DBTL로 약칭함) 32mg(0.051mmol) 및 MOI 121mg(0.78mmol)을 가하고, 그 혼합물을 70℃에서 6시간 가열교반하였다. 얻어진 반응혼합물을 실온까지 냉각시키고, 실리카겔 컬럼에 충전시킨 후, 디클로로메탄/아세톤 20:1(부피비) 혼합용제로 전개시켜 오렌지색의 화합물을 용출시켰다. 이 화합물을 함유하는 용액을 회전식 증발기를 사용하여 감압 하 농축건조하고, 얻어진 고형분을 소량의 디클로로메탄에 용해시켰다. 이 디클로로메탄 용액에 헥산을 천천히 가하여 오렌지색 침전물을 석출시켜 여과수집한 후 감압 하에서 건조하여, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{PPy})_2(\text{MOI-Ph-acac})$ 100mg(0.11mmol)를 오렌지색의 고형분으로 얻었다. 수율은 75%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

- <886> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 8.60(d, 2H, PPy), 7.9-6.7(m, 21H, PPy 및 페닐), 6.56(s, 1H, 디케토네이트-메틴), 6.39(d, 2H, PPy), 6.18(s, 1H, 올레핀), 5.65(s, 1H, 올레핀), 5.29(s, 1H, NH), 4.31(t, 2H, 에틸렌), 3.59(t, 2H, 에틸렌), 2.00(s, 3H, 메틸)
- <887> 원소분석 Calcd: C 59.05, H 4.05, N 4.70 ($\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{IrN}_3\text{O}_6$)
- <888> Found: C 59.79, H 4.05, N 4.64



- <889>
- <890> 실시예 41: 중합성 화합물[6-(4-메타크릴로일옥시페닐)-2,4-헥산디오네이트]비스 (2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1-(\text{MA-Ph-Me})\text{-acac}]$ 로 약칭함)의 합성
- <891> (1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 아세틸아세톤과 공지의 방법(C. Cativiela et al., J. Org. Chem., 60, 3074 (1995))에 의해 합성한 4-벤질옥시벤질 요오다이드를 반응시켜, 6-(4-벤질옥시페닐)-2,4-헥산디온을 합성하였다.
- <892> 즉, 수소화나트륨 0.30g(60% in oil)(7.5mmol)을 질소분위기 하에서 칭량하고, 이것에 THF 20ml을 가하고, 그 혼합물을 아이스배스에서 0℃까지 냉각시켰다. 이 현탁액에 아세틸아세톤 0.75g(7.5mmol)과 헥사메틸포스포리크트리아미드 0.5ml의 혼합액을 적하하여, 무색의 침전물을 생성하였다. 혼합물을 0℃에서 10분간 교반한 후, n-부틸리튬의 헥산용액(1.6M) 4.6ml(7.5mmol)을 적하하여 침전물을 용해시키고, 그 혼합물을 0℃에서 20분간 더 교반하였다. 얻어진 열은 황색의 용액에 THF 10ml에 4-벤질옥시벤질 요오다이드 2.28g(7.0mmol)을 용해시킨 용액을 적하하였다. 그 반응혼합물을 실온에서 1시간 교반한 후, 다시 0℃까지 냉각하였다. 그 다음, 이것에 회석염산을 가하여 중화시켰다. 유기층을 포화 염화나트륨 수용액으로 세정한 후, 용제를 회전식 증발기를 사용하여 증류제거하였다. 잔류물을 실리카겔 컬럼(용출액: 디클로로메탄/헥산 1:1(부피비) 혼합용제)에 통과시켜 주 생성물을 분리하였다. 이것을 감압 하에서 농축건조하여, 목적으로 하는 6-(4-벤질옥시페닐)-2,4-헥산디온 1.31g(4.4mmol)을 열은 황색 고형분으로 얻었다. 수율은 63%였다. C 및 H의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.
- <893> $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm):

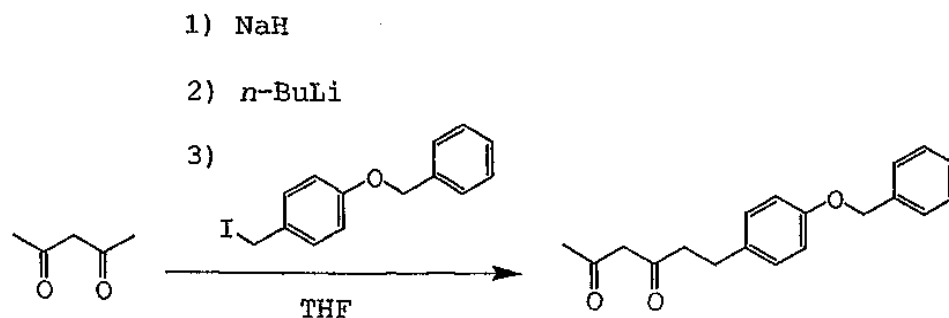
<894> 엔올; δ 7.5-6.8(m, 9H, 방향족), 5.46(s, 1H, 엔올-메틸), 5.04(s, 2H, -O-CH₂-), 2.88(t, J=7.6Hz, 2H, 에틸렌), 2.55(t, J=8.4Hz, 2H, 에틸렌), 2.04(s, 3H, 메틸)

<895> 케토; δ 7.5-6.8(m, 9H, 방향족), 5.04(s, 2H, -O-CH₂-), 3.53(s, 2H, C(=O)CH₂C(=O)), 2.84(m, 4H, 에틸렌), 2.19(s, 3H, 메틸)

<896> 엔올:케토 = 5:1

<897> 원소분석 Calcd: C 77.00, H 6.86 (C₁₉H₂₀O₃)

<898> Found: C 77.46, H 6.77



<899>

<900> (2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 얻어진 6-(4-벤질옥시페닐)-2,4-헥산디온을 수소화하여 6-(4-히드록시페닐)-2,4-헥산디온을 생성하였다.

<901> 즉, Pd-활성탄소(10%) 1.5g을 질소분위기 하에서 칭량하고, 이것에 디클로로메탄 20ml 및 6-(4-벤질옥시페닐)-2,4-헥산디온 1.31g(4.4mmol)을 가하였다. 그 반응계 안을 1atm의 수소분위기로 바꾸고 실온에서 11시간 교반하였다. 얻어진 반응혼합물을 여과하여 불순물을 제거하고, 용제를 감압 하에서 증류제거하였다. 잔류물을 실리카 겔 컬럼에 충전시키고, 우선 디클로로메탄으로 전개하여 부생성물을 제거하였다. 계속하여, 이 컬럼으로부터 디클로로메탄/헥산 1:1(부피비) 혼합용제로 용출시킨 화합물을 함유하는 용액을 감압 하에서 농축건조하여, 목적으로 하는 6-(4-히드록시페닐)-2,4-헥산디온 0.70g(3.4mmol)을 얻은 황색 고형분으로 얻었다. 수율은 77%였다. C 및 H의 원소분석, ¹H-NMR로 확인하였다.

<902> ¹H-NMR(CDCI₃, ppm):

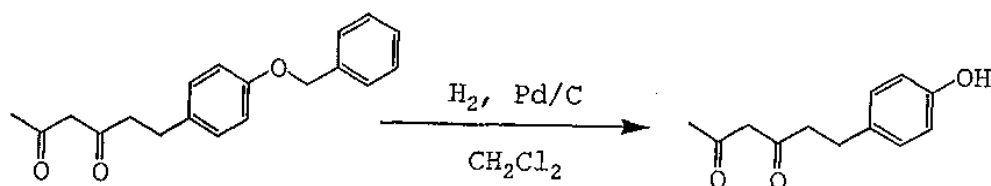
<903> 엔올; δ 7.04 (d, J=8.4Hz, 2H, 방향족), 6.65(d, J=8.4Hz, 2H, 방향족), 5.55(br, 1H, OH), 5.47(s, 1H, 엔올-메틸), 2.86(t, J=7.3Hz, 2H, 에틸렌), 2.55(t, J=7.3Hz, 2H, 에틸렌), 2.04(s, 3H, 메틸)

<904> 케토; δ 7.04 (d, J=8.4Hz, 2H, 방향족), 6.65(d, J=8.4Hz, 2H, 방향족), 5.55(br, 1H, OH), 3.55(s, 2H, C(=O)CH₂C(=O)), 2.83(m, 4H, 에틸렌), 2.19(s, 3H, 메틸).

<905> 엔올:케토 = 5:1

<906> 원소분석 Calcd: C 69.88, H 6.84 (C₁₂H₁₄O₃)

<907> Found: C 69.67, H 6.79



<908>

<909> (3) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 얻어진 6-(4-히드록시페닐)-2,4-헥산디온과 통상의 방법으로 합성한 디(μ-클로로)테트라키스(2-페닐피리딘)다이리듐(III) ([Ir(PPy)₂Cl]₂)을 반응시켜 [6-(4-히드록시페닐)-2,4-헥산디

오네이트]비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1-(\text{OH}-\text{Ph}-\text{Me})-\text{acac}]$ 로 약칭함)을 합성하였다.

<910>

즉, $[\text{Ir}(\text{PPy})_2\text{Cl}]_2$ 71mg(0.066mmol)와 탄산나트륨 47mg(0.44mmol)의 혼합물에 6-(4-히드록시페닐)-2,4-헥산디온 41mg(0.20mmol)을 DMF 5ml에 용해시킨 용액을 가하고, 그 혼합물을 65℃에서 1시간 가열교반하였다. 이 반응혼합물에 희석 염산 및 클로로포름을 가하고, 혼합물을 잘 흔들었다. 분리된 유기층을 마그네슘술페이트로 건조시키고, 용제를 감압 하에서 증류제거하였다. 잔류물을 실리카겔 컬럼(용출액: 헥산/에틸아세테이트 1:1(부피비) 혼합용제)에 통과시키고, 소량의 옅은 황색의 부생성물 다음에 용출되는 옅은 황색의 용액을 회수하여 감압 하에서 농축건조하였다. 얻어진 고형분을 소량의 디클로로메탄에 용해시켰다. 이 용액에 헥산을 첨가하고, -20℃까지 냉각시켜, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1-(\text{OH}-\text{Ph}-\text{Me})-\text{acac}]$ 86mg(0.12mmol)을 황색 고형분으로 얻었다. 수율은 92%였다. C, H 및 N의 원소분석, ^1H -NMR로 확인하였다.

<911>

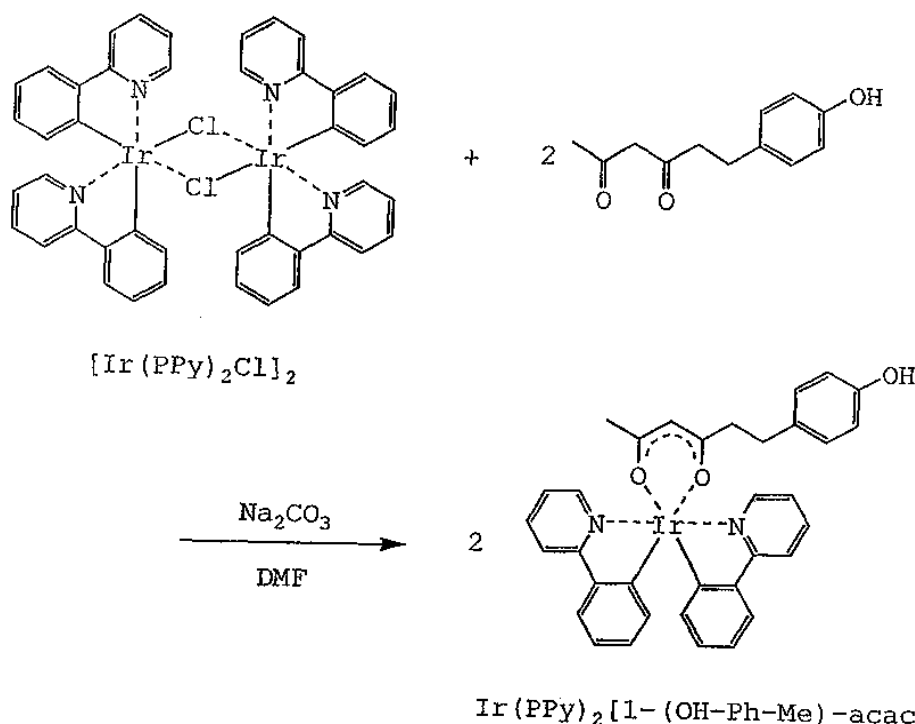
^1H -NMR(CDCl_3 , ppm): δ 8.48(d, $J=6.2\text{Hz}$, 1H, PPy), 8.23(d, $J=5.9\text{Hz}$, 1H, PPy), 7.9-7.6(m, 4H, PPy), 7.53(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.11(t, $J=7.0\text{Hz}$, 1H, PPy), 6.99(t, $J=7.0\text{Hz}$, 1H, PPy), 6.8-6.4(m, 8H, PPy + $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), 6.27(t, $J=8.1\text{Hz}$, 2H, PPy), 5.18(s, 1H, 디케토네이트-메틴), 5.10(br, 1H, OH), 2.54(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, 메틸렌), 2.31(m, 2H, 메틸렌), 1.75(s, 3H, 메틸)

<912>

원소분석 Calcd: C 57.86, H 4.14, N 3.97 ($\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{IrN}_2\text{O}_3$)

<913>

Found: C 58.03, H 4.11, N 3.86



<914>

<915>

(4) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1-(\text{OH}-\text{Ph}-\text{Me})\text{acac}]$ 를 메타크릴로일 클로라이드와 반응시켜 $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1-(\text{Me}-\text{Ph}-\text{Me})\text{acac}]$ 를 합성하였다.

<916>

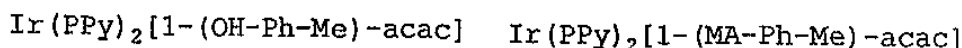
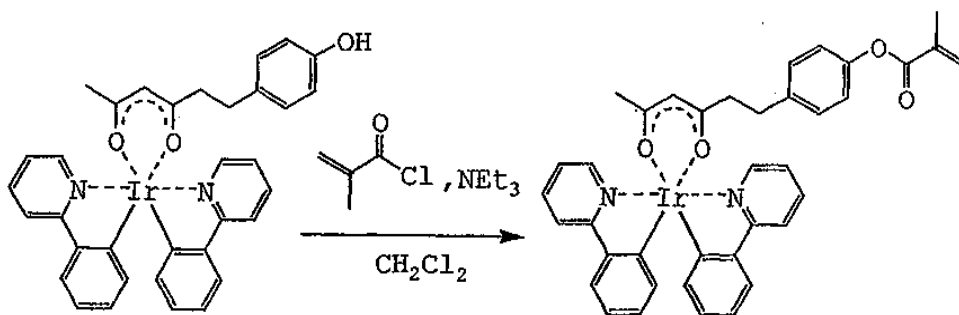
즉, 질소분위기 하에서, $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1-(\text{OH}-\text{Ph}-\text{Me})\text{acac}]$ 169mg(0.24mmol)을 디클로로메탄 10ml에 용해시키고, 이 용액에 트리에틸아민 0.30ml(2.2mmol)을 가하였다. 이 얻어진 용액에 메타크릴로일 클로라이드 0.060ml(0.61mmol)을 가하여 생성물을 빠르게 생성하였다. 이 용액에 소량의 메탄올을 더 가한 후, 용제를 감압 하에서 증류제거하였다. 잔류물을 헥산/디클로로메탄/아세톤(10:10:1(부피비)) 혼합용제를 사용하여 실리카겔 컬럼에 통과시켜서 황색의 주 생성물을 분리하였다. 용제를 감압 하에서 증류제거한 후, 디클로로메탄/헥산 혼합용제로 재결정하여, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{PPy})_2[1-(\text{MA}-\text{Ph}-\text{Me})\text{acac}]$ 141mg(0.18mmol)을 황색 고형분으로 얻었다.

수율은 76%였다. C, H 및 N의 원소분석, ^1H -NMR로 확인하였다.

<917> ^1H -NMR(CDCl_3): δ 8.48(d, $J=5.1\text{Hz}$, 1H, PPy), 8.27(d, $J=5.9\text{Hz}$, 1H, PPy), 7.9-7.5(m, 6H, PPy), 7.12(t, $J=7.0\text{Hz}$, 1H, PPy), 7.04(t, $J=7.0\text{Hz}$, 1H, PPy), 6.9-6.6(m, 8H, 방향족), 6.33(s, 1H, 올레핀), 6.27(d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H, PPy), 5.74(s, 1H, 올레핀), 5.17(s, 1H, 디케토네이트-메틸), 2.61(t, $J=7.0\text{Hz}$, 2H, 에틸렌), 2.34(m, 2H, 에틸렌), 2.07(s, 3H, 메타크릴-메틸), 1.76 (s, 3H, 디케토네이트-메틸)

<918> 원소분석 Calcd: C 58.98, H 4.30, N 3.62 ($\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{IrN}_2\text{O}_4$)

<919> Found: C 58.69, H 4.17, N 3.81



<920>

<921> 실시예 42: 중합성 화합물 (1-메타크릴로일옥시-2,4-펜탄디오네이트)비스(2-페닐피리딘)이리듐(III) (이하, $\text{Ir}(\text{PPy})_2(1\text{-MA-acac})$)으로 약칭함)의 합성

<922> (1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 통상의 방법으로 합성한 디(μ -클로로)테트라키스(2-페닐피리딘)다이리듐(III) ($[\text{Ir}(\text{PPy})_2\text{Cl}]_2$)와 공지(유립특허 제0514217호)를 참조하여 합성한 (1-tert-부틸디메틸실릴옥시)-2,4-펜탄디온을 반응시켜 (1-히드록시-2,4-펜탄디오네이트)비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(\text{PPy})_2(1\text{-OH-acac})$)로 약칭함)을 합성하였다.

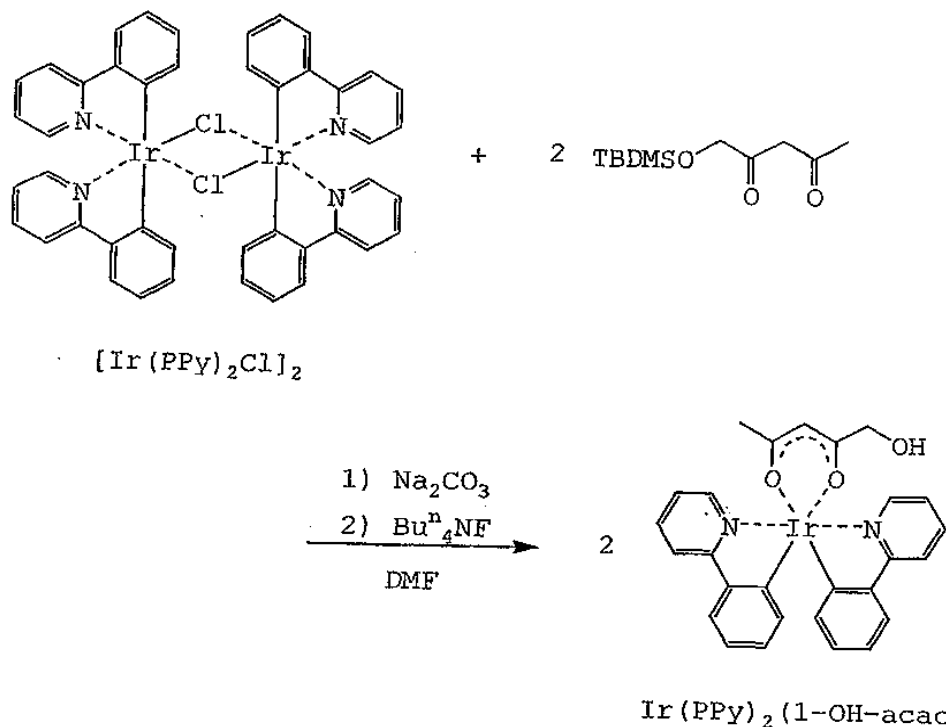
<923> 즉, DMF 10ml에 $[\text{Ir}(\text{PPy})_2\text{Cl}]_2$ 492mg(0.46mmol)과 탄산나트륨 139mg (1.31mmol)을 용해시킨 용액에 1-(tert-부틸디메틸실릴옥시)-2,4-펜탄디온(1-TBDMSO-2,4-펜탄디온) 321mg(1.39mmol)을 가하고, 그 혼합물을 70°C 에서 1시간 가열교반하였다. 반응혼합물을 실온까지 냉각하고, 포화 염화암모늄 수용액 100ml 및 클로로포름 50ml를 가하고, 잘 흔들었다. 유기층을 마그네슘술페이트로 건조시키고, 용제를 감압 하에서 증류제거하였다. 잔류물을 용출액으로 디클로로메탄을 사용하여 실리카겔 컬럼에 통과시켜, 황색의 용액을 얻었다. 이 용액을 감압 하에서 농축건조하여, 황색 고형분을 얻어 THF 20ml에 용해시키고, 이 용액에 테트라-n-부틸암모늄 플루오라이드(이하, Bu_4NF 로 약칭함)의 1.0M THF의 0.46ml(0.46mmol)을 세계 교반하면서 적하하였다. 반응혼합물을 실온에서 0.5시간 교반한 후, 용제를 감압 하에서 증류제거하였다. 잔류물을 실리카겔 컬럼(용출액: 헥산/디클로로메탄/아세톤 (1:3:1(부피비)))에 통과시키고, 용출된 황색의 주 생성물을 회수하여 감압 하에서 건조하였다. 얻어진 주 생성물을 디클로로메탄/헥산 혼합용제로 재결정하여, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{PPy})_2(1\text{-OH-acac})$ 389mg(0.63mmol)을 황색 고형분으로 얻었다. 수율은 69%였다. C, H 및 N의 원소분석, ^1H -NMR로 확인하였다.

<924> ^1H -NMR(CDCl_3): δ 8.48(d, $J=5.7\text{Hz}$, 1H, PPy), 8.42(d, $J=5.7\text{Hz}$, 1H, PPy), 7.86(m, 2H, PPy), 7.74(t, $J=7.6\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.54(t, $J=5.9\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.14(t, $J=5.9\text{Hz}$, 2H, PPy), 6.82(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, PPy), 6.69(m, 2H, PPy), 6.28(d, $J=6.8\text{Hz}$, 1H, PPy), 6.23 (d, $J=6.5\text{Hz}$, 1H, PPy), 5.17(s, 1H, 디케토네이트-메틸), 3.88(dd, $J=8.1$, 5.4Hz, 1H, $-\text{CHH}'\text{-O-}$), 3.78(dd, $J=8.1$, 4.3Hz, 1H, $-\text{CHH}'\text{-O-}$), 3.10(t, $J=4.6\text{Hz}$, 1H, OH), 1.82 (s, 3H, 메틸)

<925> 원소분석 Calcd: C 52.67, H 3.77, N 4.55 ($\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{IrN}_2\text{O}_3$)

<926>

Found: C 52.45, H 3.68, N 4.79



<927>

<928>

(2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 얻어진 Ir(PPy)₂(1-OH-acac)와 메타크릴로일 클로라이드를 반응시켜 Ir(PPy)₂(1-MA-acac)를 합성하였다.

<929>

즉, 디클로로메탄 15ml에 Ir(PPy)₂(1-OH-acac) 200mg(0.32mmol)을 용해시킨 용액에 트리에틸아민 0.25ml(1.8mmol)과 메타크릴로일 클로라이드 0.20ml(2.0mmol)을 가하고, 그 혼합물을 실온에서 1시간 교반하였다. 그 다음, 반응혼합물을 탄산나트륨 수용액 20ml로 세정하고, 용제를 감압 하에서 증류제거하였다. 잔류물을 다시 디클로로메탄에 용해시키고, 그 용액을 실리카겔 컬럼의 상단부에 충전하고, 헥산/디클로로메탄/아세톤 2:4:1(부피비)의 혼합용제로 전개하였다. 최초로 얻어진 황색 용액을 회수하여 감압 하에서 건조하여, 목적으로 하는 Ir(PPy)₂(1-MA-acac) 165mg(0.24mmol)을 황색 고형분으로 얻었다. 수율은 74%였다. C, H 및 N의 원소분석, ¹H-NMR로 확인하였다.

<930>

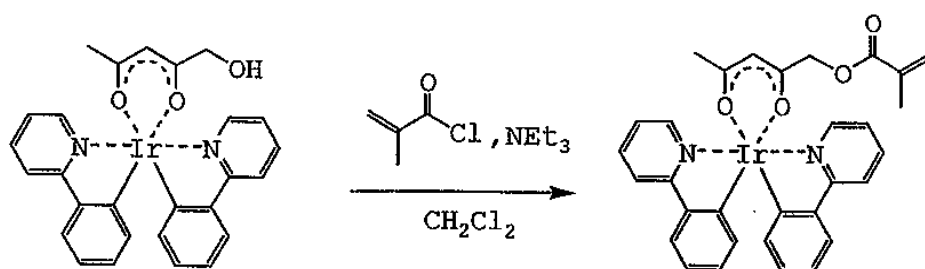
¹H-NMR(CDCl₃): δ 8.53(d, J=5.7Hz, 1H, PPy), 8.48(d, J=5.4Hz, 1H, PPy), 7.84(d, J=7.8Hz, 2H, PPy), 7.73(t, J=7.0Hz, 2H, PPy), 7.53(t, J=6.8Hz, 2H, PPy), 5.14(m, 2H, PPy), 6.79(m, 2H, PPy), 6.69(m, 2H, PPy), 6.29(d, J=7.6Hz, 1H, PPy), 6.23(d, J=7.6Hz, 1H, PPy), 6.04(s, 1H, 올레핀), 5.51(s, 1H, 올레핀), 5.31(s, 1H, 디케토네이트-메틸), 4.38(d, J=15.4Hz, 1H, -CHH'-OC(=O)-), 4.27(d, J=14.9Hz, 1H, -CHH'-OC(=O)-), 1.87(s, 3H, 메타크릴-메틸), 1.82(s, 3H, 디케토네이트-메틸)

<931>

원소분석 Calcd: C 54.45, H 3.98, N 4.10 (C₃₁H₂₇IrN₂O₄)

<932>

Found: C 54.18, H 3.96, N 4.33



Ir(PPy)₂(1-OH-acac)

Ir(PPy)₂(1-MA-acac)

<933>

<934>

실시에 43: 중합성 화합물 [6-(4-비닐페닐)-2,4-헥사디오네이트]비스[2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘]이리듐(III)(이하, Ir(2,4-F-PPy)₂[1-(St-Me)-acac]라고 약칭함)의 합성

<935>

(1) 하기 반응스킴에서 나타내었듯이, 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘을 통상의 방법으로 합성하였다.

<936>

즉, 테트라히드로푸란 200ml에 브로모피리딘 8.69g(55.0mmol)을 아르곤 기류 하에서 용해시키고 -78℃까지 냉각하였다. 이것에 n-부틸리튬의 1.6M 헥산용액 38.7ml(61.9mmol)을 30분간에 걸쳐서 적하하였다. 적하완료 후, 건조 테트라히드로푸란 50ml에 염화아연 7.5g(55.0mmol)을 용해시킨 용액을 30분간에 걸쳐서 더 적하하였다. 적하완료 후, 혼합물의 온도를 0℃까지 천천히 승온시키고, 1-브로모-2,4-디플루오로벤젠 9.65g(55.0mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 2.31g(2.0mmol)을 가하였다. 이 혼합물을 환류 하에서 6시간 교반한 후, 이 반응혼합물에 포화 식염수 200ml를 가한 다음, 반응혼합물을 디에틸에테르로 추출하였다. 추출물을 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔; 클로로포름/헥산(1/1:부피비))로 농축정제하여, 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘 6.00g(31.4mmol)을 무색 투명한 오일로 얻었다. 수율은 63%였다. C, H 및 N의 원소분석, ¹H-NMR로 확인하였다.

<937>

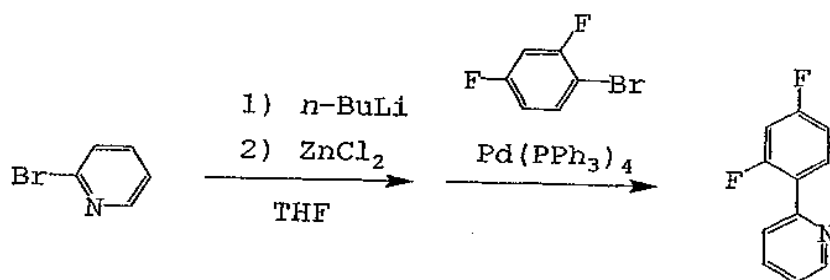
¹H-NMR(CDCl₃): δ 8.71(d, 1H, J=4.6Hz), 8.00(td, 1H, J=8.9, 6.5Hz), 7.8-7.7(m, 2H), 7.3-7.2(CHCl₃와 오버랩됨, 1H), 7.1-6.8(m, 2H).

<938>

원소분석 Calcd: C 69.11, H 3.69, N 7.33

<939>

Found: C 68.98, H 3.80, N 7.31



<940>

<941>

(2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 얻어진 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘과 헥사클로로이리듐산나트륨 n-수화물을 통상의 방법으로 반응시켜, 디(μ-클로로)테트라키스[2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘]다이리듐(III)(이하, [Ir(2,4-F-PPy)₂Cl]₂라고 약칭함)을 합성하였다.

<942>

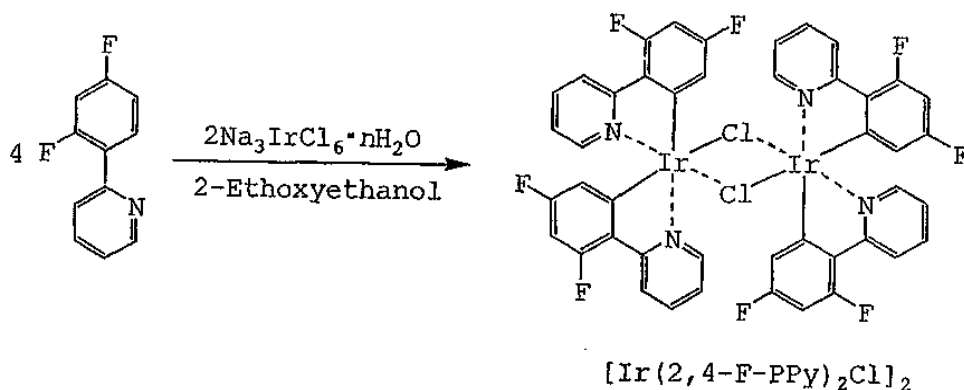
즉, 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘 0.96g(5.0mmol)과 헥사클로로이리듐산나트륨 n-수화물 1.00 g을 2-에톡시에탄올과 물의 3:1(부피비) 혼합용제 40ml에 용해시키고, 아르곤 가스를 30분간 주입하고, 그 혼합물을 환류 하에서 5시간 교반하였다. 생성된 침전물을 여과수집하고, 에탄올, 소량의 아세톤으로 세정한 다음, 5시간 진공건조시켜, 목적으로 하는 [Ir(2,4-F-PPy)₂Cl]₂ 0.79g(0.65mmol)을 황색 분말로 얻었다. 수율은 86%였다. C, H 및 N

의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<943> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 9.12(d, 4H, $J=5.7\text{Hz}$), 8.31(d, 4H, $J=8.6\text{Hz}$), 7.83(dd, 4H, $J=7.6, 7.6\text{Hz}$), 6.82(dd, 4H, $J=7.3, 7.3\text{Hz}$), 6.34(ddd, 4H, $J=11.6, 10.0, 2.4\text{Hz}$), 5.29(dd, 4H, $J=9.5, 2.4\text{Hz}$).

<944> 원소분석 Calcd: C 43.46, H 1.99, N 4.61

<945> Found: C 43.39, H 2.03, N 4.55



<946>

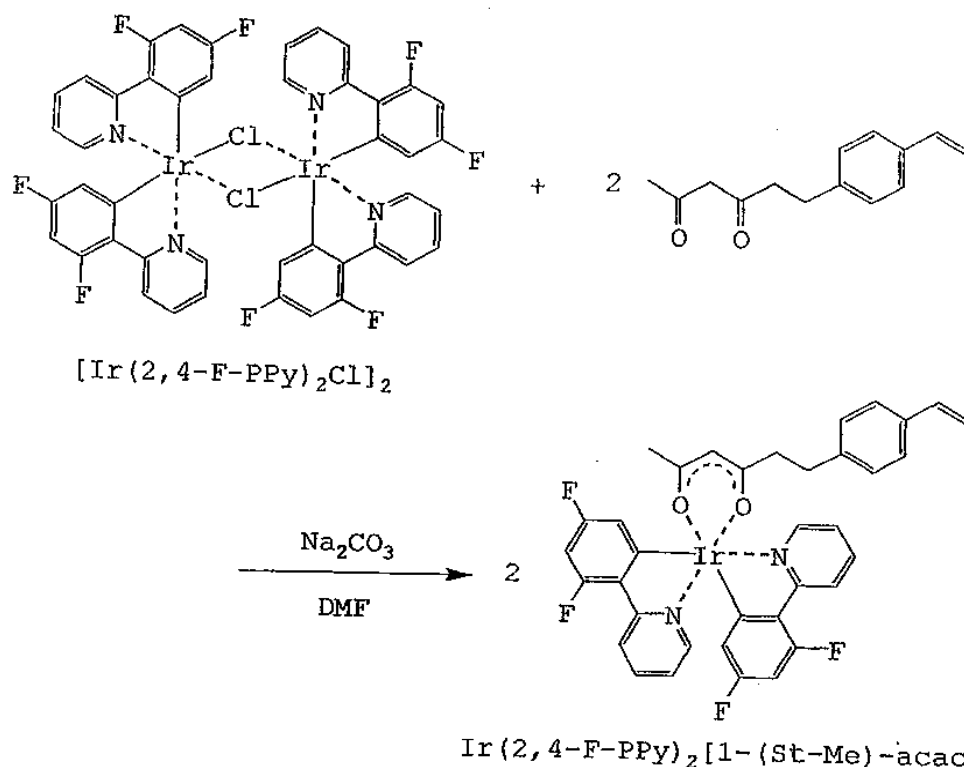
<947> (3) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, $[\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2\text{Cl}]_2$ 와 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온을 반응시켜, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})[1\text{-(St-Me)-acac}]$ 를 합성하였다.

<948> 즉, DMF 20ml에 $[\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2\text{Cl}]_2$ 243mg(0.20mmol), 탄산나트륨 212mg(2.00mmol), 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 1.3mg, 실시예 38과 동일한 방법으로 합성한 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온 130mg(0.60mmol)을 아르곤 기류 하에서 용해시키고, 80°C 에서 2시간 교반한 후, 반응혼합물에 물을 가한 다음, 클로로포름으로 추출하였다. 추출물을 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔; 클로로포름)로 농축정제한 다음, 클로로포름/헥산 용액으로 재결정하여, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})[1\text{-(St-Me)-acac}]$ 261mg(0.33mmol)을 황색 결정으로 얻었다. 수율은 83%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<949> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 8.39(d, 1H, $J=5.7\text{Hz}$), 8.3-8.2(m, 2H), 8.04(d, 1H, $J=5.7\text{Hz}$), 7.8-7.7(m, 2H), 7.19(d, 2H, $J=7.8\text{Hz}$), 7.15(dd, 1H, $J=6.6, 6.6\text{Hz}$), 6.97(dd, 1H, $J=6.6, 6.6\text{Hz}$), 6.89(d, 2H, $J=7.8\text{Hz}$), 6.67(dd, 1H, $J=17.6, 10.8\text{Hz}$), 6.4-6.2(m, 2H), 5.7-5.6(m, 3H), 5.22(s, 1H), 5.21(d, 1H, $J=11.1\text{Hz}$), 2.62(t, 2H, $J=7.0\text{Hz}$), 2.39(m, 2H), 1.78(s, 3H)

<950> 원소분석 Calcd: C 54.88, H 3.45, N 3.56

<951> Found: C 54.82, H 3.50, N 3.49



<952>

<953>

실시예 44: 중합성 화합물 {3-[4-(2-메타크릴로일옥시에틸)카르바모일옥시페닐메틸]-2,4-펜탄디오네이트}비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, Ir(PPy)₂[3-(MOI-Ph-Me)acac]으로 약칭함)의 합성

<954>

(1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 통상의 방법으로 합성한 디(μ-클로로)테트라키스(2-페닐피리딘)다이리듐(III) ([Ir(PPy)₂Cl]₂)과 3-(4-히드록시페닐메틸)-2,4-펜탄디온을 반응시켜, [3-(4-히드록시페닐메틸)-2,4-펜탄디오네이트]비스(2-페닐피리딘)이리듐(III)(이하, Ir(PPy)₂[3-(OH-Ph-Me)acac]으로 약칭함)을 합성하였다.

<955>

즉, [Ir(PPy)₂Cl]₂ 56mg(0.052mmol)과 탄산나트륨 44mg(0.42mmol)을 DMF 5ml에 용해시켰다. 이 용액에 공지의 방법(C. Cativiela et al., J. Org. Chem., 60, 3074 (1995))에 의해 합성한 3-(4-히드록시페닐메틸)-2,4-펜탄디온 30mg(0.15mmol)을 DMF 5ml에 용해시킨 용액을 가하고, 그 혼합물을 80℃에서 1.5시간 가열교반하였다. 그 다음, 실온까지 냉각된 반응혼합물에 회석 염산 및 클로로포름을 가하고, 그 혼합물을 잘 흔들었다. 유기층을 분리하고, 용제를 회전식 증발기를 사용하여 증류제거하고, 잔류물을 용출액으로서 헥산/에틸아세테이트 1:1(부피비) 혼합용제를 사용하여 실리카겔 컬럼에 통과시켜 주 생성물의 밴드를 분리하였다. 얻어진 열은 황색 용액에서 용제를 증류제거하고, 잔류물을 디클로로메탄/헥산의 혼합용액으로 재결정하여, Ir(PPy)₂[3-(OH-Ph-Me)acac] 34mg(0.048mmol)을 얻은 황색분말로 얻었다. 수율은 46%였다. C, H 및 N의 원소분석, ¹H-NMR로 확인하였다.

<956>

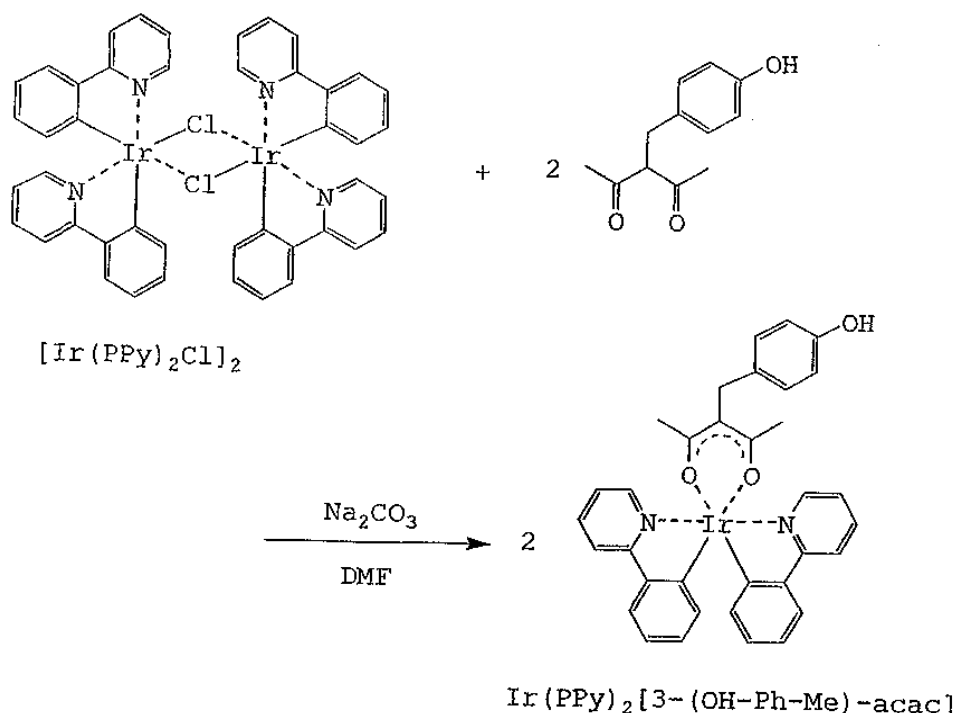
¹H-NMR(CDCl₃, ppm): δ 8.58(d, J=5.9Hz, 2H, PPy), 7.84(d, J=7.8Hz, 2H, PPy), 7.73(t, J=6.5Hz, 2H, PPy), 7.55(d, J=7.6Hz, 2H, PPy), 7.1-6.6(m, 10H, 방향족), 6.27(d, J=7.6Hz, 2H, PPy), 4.86(br-s, 1H, OH), 3.62(s, 2H, 벤질), 1.80(s, 6H, 메틸)

<957>

원소분석 Calcd: C 57.86, H 4.14, N 3.97 (C₃₄H₂₉IrN₃O₃)

<958>

Found: C 57.97, H 4.22, N 4.15



<959>

<960>

(2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 얻어진 $\text{Ir}(\text{PPy})_2[3-(\text{OH-Ph-Me})\text{acac}]$ 과 2-메타크틸로일옥시에틸 이소시아네이트(상품명 "Karenz MOI", Showa Denko K. K. 제품, 이하 "MOI"라고 하는 경우도 있음)를 반응시켜, $\text{Ir}(\text{PPy}_3)[3-(\text{MOI-Ph-Me})\text{-acac}]$ 를 합성하였다.

<961>

즉, THF 10ml에 $\text{Ir}(\text{PPy})_2[3-(\text{OH-Ph-Me})\text{acac}]$ 71mg(0.10mmol), 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 3mg(0.014mmol), 디부틸주석(IV) 디라우레이트(DBTL) 27mg(0.12mmol) 및 MOI 55mg(0.35mmol)을 용해시킨 용액을 70℃에서 2시간 가열교반하였다. 얻어진 반응혼합물을 회전식 증발기를 사용하여 감압 하에서 농축건조하고, 잔류물을 실리카겔 컬럼에 용출액으로서 헥산/에틸아세테이트 1:1(부피비) 혼합용제를 사용하여 통과시켰다. 최초에 용출된 열은 황색의 부생성물 다음에 용출된 열은 황색 용액을 회수하고, 감압 하에서 농축건조하였다. 얻어진 고형분을 소량의 디클로메탄에 용해시키고, 헥산을 가하여 침전물을 생성하여 여과수집하고, 감압 하에서 건조하여, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{PPy}_3)[3-(\text{MOI-Ph-Me})\text{-acac}]$ 59mg(0.069mmol)을 얻은 황색 고형분으로 얻었다. 수율은 68%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<962>

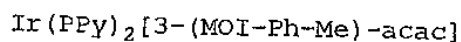
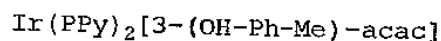
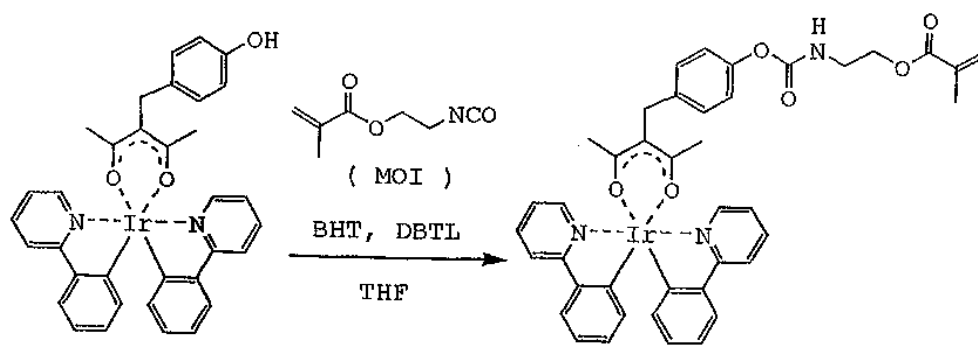
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 8.58(d, $J=5.9\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.88(d, $J=7.8\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.76(t, $J=6.5\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.57(d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H, PPy), 7.2-6.6(m, 10H, 방향족), 6.27(d, $J=7.6\text{Hz}$, 2H, PPy), 6.16(s, 1H, 올레핀), 5.63(s, 1H, 올레핀), 5.31(br-s, 1H, NH), 4.31(m, 2H, 에틸렌), 3.69(s, 2H, 벤질), 3.59(m, 2H, 에틸렌), 1.98(s, 3H, 메타크틸-메틸), 1.80(s, 6H, 디케토네이트-메틸)

<963>

원소분석 Calcd: C 57.20, H 4.45, N 4.88 ($\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{IrN}_3\text{O}_6$)

<964>

Found: C 57.36, H 4.43, N 4.91



<965>

<966>

실시예 45: 중합성 화합물 비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디네이트)(3-메타크릴로일옥시피콜리네이트)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(3\text{-MA-pic})$ 로 약기함)의 합성

<967>

(1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디네이트)(3-히드록시피콜리네이트)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(3\text{-OH-pic})$ 로 약기함)를 합성하였다.

<968>

즉, 건조 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 10ml에 상기 실시예 43(1) 및 (2)와 동일한 방법으로 제조한 $[\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2\text{Cl}]_2$ 121.6mg(0.1mmol), 3-히드록시피콜린산 41.7mg(0.3mmol) 및 탄산나트륨 106.0mg(1.0mmol)를 아르곤 기류 하에서 가하고, 그 혼합물을 80℃에서 2시간 교반하였다. 물 50ml를 가한 후, 반응혼합물을 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 용액을 마그네슘 술페이트로 건조시키고, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=3:97(부피비))로 농축정제하였다. 헥산/클로로포름으로 재결정하여, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(3\text{-OH-pic})$ 101.0mg을 황색 결정으로 얻었다. 수율은 71%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<969>

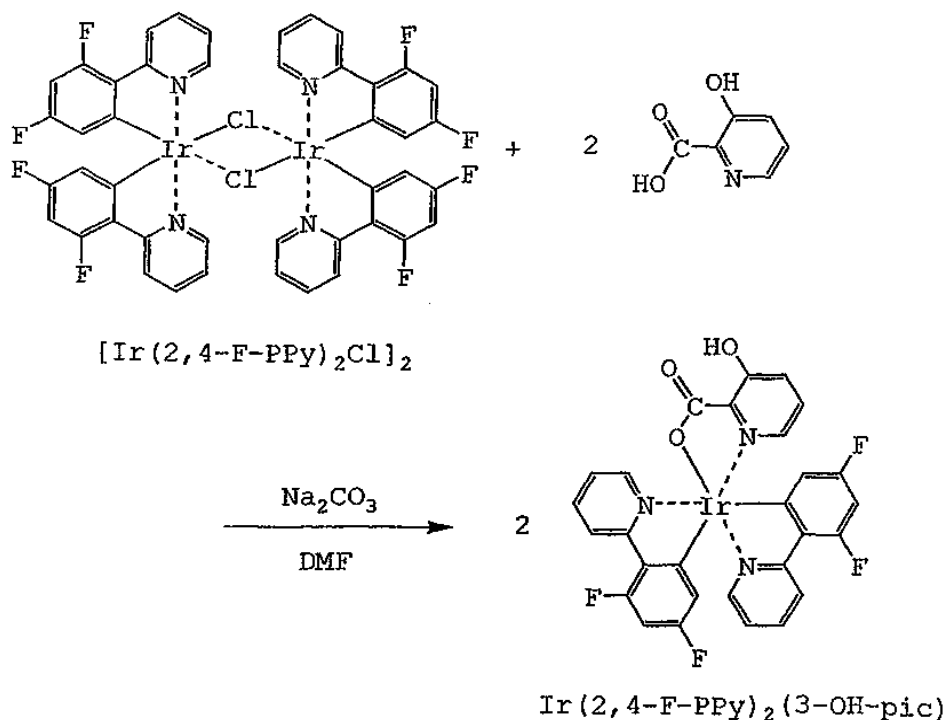
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 13.6(br, 1H), 8.50(d, 1H, $J=5.9\text{Hz}$), 8.25(d, 2H, $J=11.1\text{Hz}$), 8.1-8.0(m, 2H), 7.69(d, 1H, $J=5.7\text{Hz}$), 7.62(d, 1H, $J=8.1\text{Hz}$), 7.53(d, 1H, $J=4.6\text{Hz}$), 7.50(d, 1H, $J=5.7\text{Hz}$), 7.36(t, 1H, $J=4.5\text{Hz}$), 7.24(d, 1H, $J=5.1\text{Hz}$) 6.9-6.7(m, 2H), 5.66(dd, 1H, $J=8.6, 2.4\text{Hz}$), 5.48(dd, $J=8.6, 2.4\text{Hz}$)

<970>

원소분석 Calcd: C 49.32, H 2.27, N 5.91

<971>

Found: C 49.29, H 2.33, N 5.86



<972>

<973>

(2) 하기 반응식에 나타내었듯이, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(3\text{-MA-pic})$ 를 합성하였다.

<974>

즉, 건조 디클로로메탄 10ml에 $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(3\text{-OH-pic})$ 71.1mg(0.10mmol)과 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 0.2mg을 아르곤 기류 하에서 용해시키고, 이 용액에 트리에틸아민 101.2mg(1.0mmol) 및 메타크릴로일 클로라이드 52.3mg(0.50mmol)을 가한 후, 혼합물을 실온에서 2시간 교반하였다. 이 반응혼합물에 물 50ml를 가한 후, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 얻어진 용액을 마그네슘 술페이트로 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=1:24 (부피비))로 농축정제하였다. 정제된 생성물을 헥산/클로로포름으로 재결정하여, 황색결정의 $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(3\text{-MA-pic})$ 을 63.1mg 얻었다. 수율은 81%였다. C, H 및 N의 원소분석, ^1H -NMR로 확인하였다.

<975>

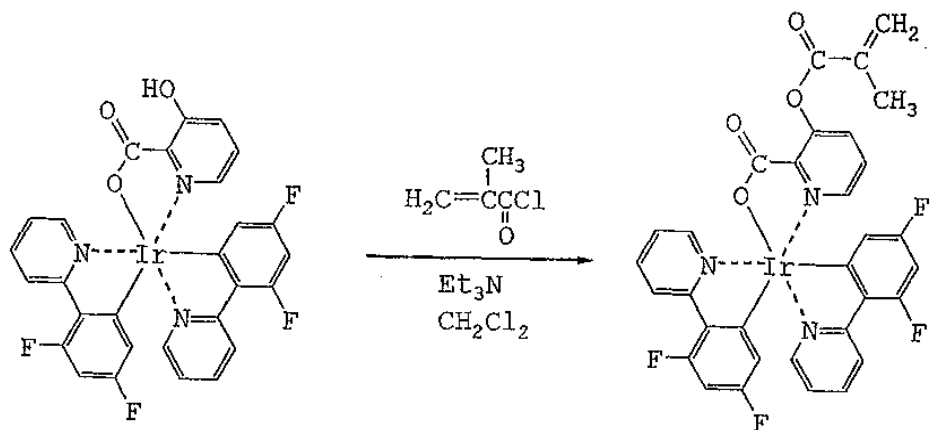
^1H -NMR(DMSO- d_6 , ppm): δ 8.51(d, 1H, J=5.4Hz), 8.3-8.2(m, 2H), 8.1-7.9(m, 3H), 7.8-7.6(m, 3H), 7.52(dd, 1H, J=6.6, 6.6Hz), 7.35(dd, 1H, J=6.6, 6.6Hz), 6.9-6.7(m, 2H), 6.26(s, 1H), 5.88(s, 1H), 5.68(dd, 1H, J=8.4, 2.4Hz), 5.44(dd, 1H, J=8.4, 2.4Hz), 2.00(s, 3H)

<976>

원소분석 Calcd: C 49.36, H 2.59, N 5.40

<977>

Found: C 49.33, H 2.60, N 5.41



Ir(2,4-F-PPy)₂(3-OH-pic)

Ir(2,4-F-PPy)₂(3-MA-pic)

<978>

<979>

실시예 46: 중합성 화합물 비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디네이트)(5-메타크릴로일옥시메틸-피콜리네이트)이리듐(III)(이하, Ir(2,4-F-PPy)₂(5-CH₂MA-pic)로 약칭함)의 합성

<980>

(1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디네이트)(5-(히드록시메틸)피콜리네이트)이리듐(III)(이하, Ir(2,4-F-PPy)₂(5-CH₂OH-pic)로 약칭함)을 합성하였다.

<981>

즉, 건조 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 10ml에 [Ir(2,4-F-PPy)₂Cl]₂ 121.6mg(0.1mmol), 5-히드록시메틸피콜린산 45.9mg(0.3mmol) 및 탄산나트륨 106.0mg(1.0mmol)을 아르곤 기류 하에서 가하고, 그 혼합물을 80℃에서 2시간 교반하였다. 물 50ml를 가한 후, 반응혼합물을 에틸아세테이트로 추출하였다. 얻어진 용액을 마그네슘 술페이트로 건조시키고, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=1:19(부피비))로 농축정제하였다. 헥산/클로로포름으로 재결정하여, Ir(2,4-F-PPy)₂(5-CH₂OH-pic) 108.7mg을 황색 결정으로 얻었다. 수율은 75%였다. C, H 및 N의 원소분석, ¹H-NMR로 확인하였다.

<982>

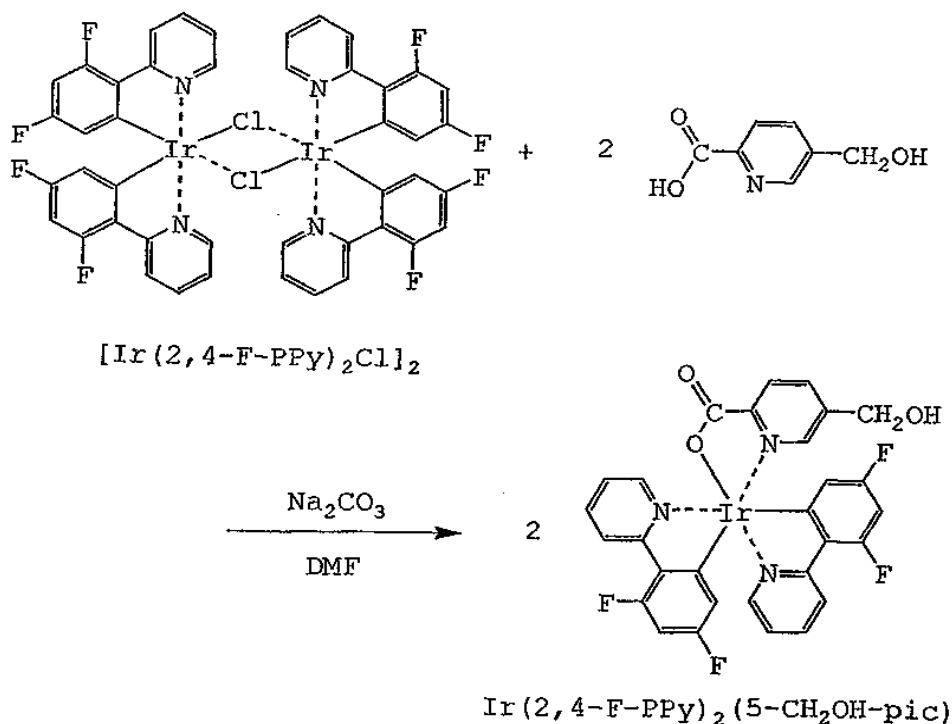
¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm): δ 8.54(d, 1H, J=4.6Hz), 8.3-8.2(m, 2H), 8.1-8.0(m, 4H), 7.70(s, 1H), 7.61(d, 1H, J=4.9Hz), 7.49(dd, 1H, J=6.6Hz, 6.6Hz), 7.32(dd, 1H, J=6.6Hz, 6.6Hz), 6.9-6.7(m, 2H), 5.71(dd, 1H, J=8.9Hz, 2.4Hz), 5.46(dd, 1H, J=8.5Hz, 2.3Hz), 5.42(t, 1H, J=4.6Hz), 4.49(d, 2H, J=4.6Hz)

<983>

원소분석 Calcd: C 48.06, H 2.50, N 5.80

<984>

Found: C 48.05, H 2.54, N 5.86



<985>

<986>

(2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, Ir(2,4-F-PPy)₂(5-CH₂MA-pic)를 합성하였다.

<987>

즉, 10ml 건조 디클로로메탄에 Ir(2,4-F-PPy)₂(5-CH₂OH-pic) 72.5mg(0.1mmol)과 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 0.2mg을 아르곤 기류 하에서 용해시키고, 이 용액에 트리에틸아민 101.2mg(1.0mmol) 및 메타크릴로일 클로라이드 52.3mg(0.50mmol)을 가한 후, 혼합물을 실온에서 2시간 교반하였다. 이 반응혼합물에 물 50ml를 가한 후, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 얻어진 용액을 마그네슘 술페이트로 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=3:97(부피비))로 농축정제하였다. 정제된 생성물을 헥산/클로로포름으로 재결정하여, 황색결정의 Ir(2,4-F-PPy)₂(3-CH₂MA-pic)을 70.6mg 얻었다. 수율은 89%였다. C, H 및 N의 원소분석, ¹H-NMR로 확인하였다.

<988>

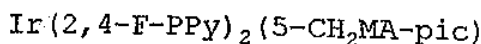
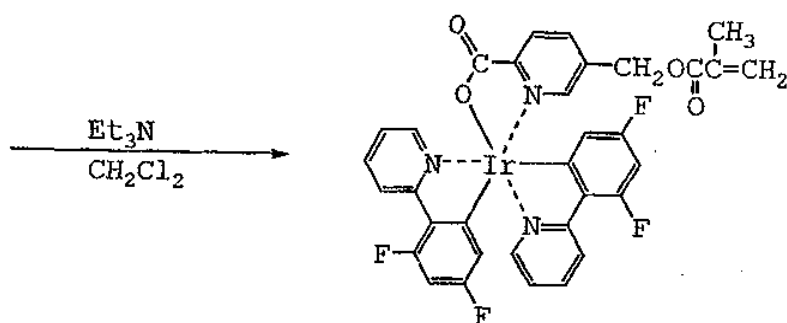
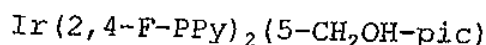
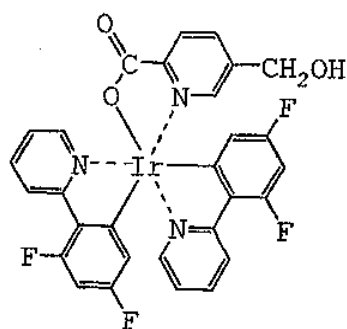
¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm): δ 8.53(d, 1H, J=5.1Hz), 8.28(d, 1H, J=8.4Hz), 8.22(d, 1H, J=8.6Hz), 8.1-8.0(m, 4H), 7.70(s, 1H), 7.66(d, 1H, J=4.9Hz), 7.48(dd, 1H, J=6.5Hz, 6.5Hz), 7.31(dd, 1H, J=6.5Hz, 6.5Hz), 6.9-6.7(m, 2H), 5.84(s, 1H), 5.7-5.6(m, 2H), 5.47(dd, 1H, J=8.8Hz, 2.6Hz), 5.24(d, 2H, J=2.7Hz), 1.78(s, 3H)

<989>

원소분석 Calcd: C 50.00, H 2.80, N 5.30

<990>

Found: C 49.92, H 2.87, N 5.28



<991>

<992>

실시예 47: 중합성 화합물 비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디네이트)(5-(2-(메타크릴로일옥시)에틸카르바모일 옥시메틸)피콜리네이트)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(5\text{-CH}_2\text{MOI-pic})$)로 약칭함)의 합성

<993>

하기 반응스킴에 나타내었듯이, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(5\text{-CH}_2\text{MOI-pic})$ 로 약칭함)을 합성하였다.

<994>

즉, 10ml 건조 테트라하이드로푸란에 실시예 46에 있어서의 중간체로서 $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(5\text{-CH}_2\text{OH-pic})$ 72.5mg(0.1mmol), 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(BHT) 0.2mg 및 디부틸주석(IV) 디라우레이트(DBTL) 1.3mg을 용해시켰다. 이것에 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트 31.0mg(0.2mmol)(상품명 "Karenz MOI", Showa Denko K. K. 제품, 이하 "MOI"라고 하는 경우도 있음)를 가하고, 혼합물을 50℃에서 1시간 교반하였다. 이 반응혼합물에 물 50ml를 가한 후, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 얻어진 용액을 마그네슘 술페이트로 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=3:97(부피비))로 농축정제하였다. 정제된 생성물을 헥산/클로로포름으로 재결정하여, 황색결정의 $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(3\text{-CH}_2\text{MOI-pic})$ 을 76.4mg 얻었다. 수율은 87%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<995>

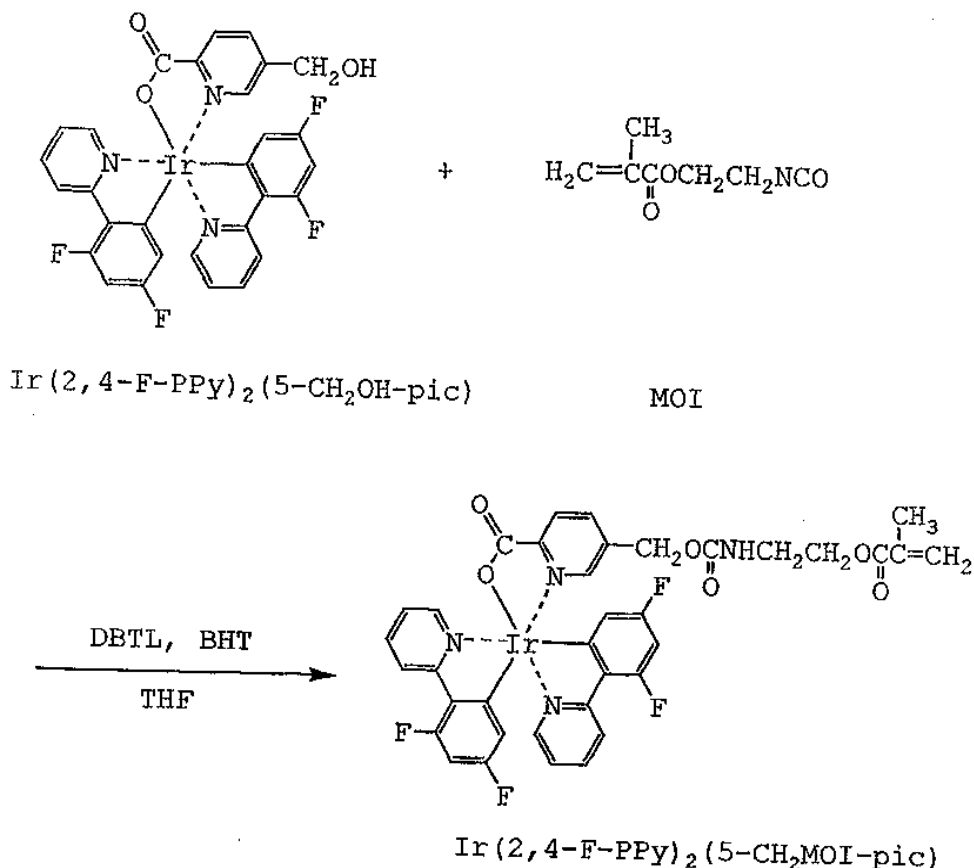
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 8.53(d, 1H, J=5.1Hz), 8.32(dd, 2H, J=8.0, 1.8Hz), 8.25(d, 1H, J=8.9Hz), 8.22(d, 1H, J=9.2Hz), 8.1-8.0(m, 3H), 7.60(d, 1H, J=4.6Hz), 7.51(dd, 1H, J=6.5, 6.5Hz), 7.35(dd, 1H, J=6.5, 6.5Hz), 6.9-6.7(m, 2H), 6.10(s, 1H), 5.87(s, 1H), 5.71(dd, 1H, J=8.4, 2.2Hz), 5.46(dd, 1H, J=8.8, 2.6Hz), 4.90(s, 2H), 4.23(t, 2H, J=1.9Hz), 3.47(m, 2H), 1.90(s, 3H)

<996>

원소분석 Calcd: C 50.62, H 3.33, N 6.38

<997>

Found: C 50.59, H 3.35, N 6.32



<998>

<999>

실시예 48: 중합성 화합물 비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디네이토)(5-(2-(메타크릴로일옥시)에톡시카르보닐)피콜리네이토)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(5\text{-COHEMA-pic})$)로 약칭함)의 합성

<1000>

(1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디네이토)(5-카르복시피콜리네이토)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(5\text{-COOH-pic})$)로 약칭함)을 합성하였다.

<1001>

즉, 건조 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 10ml에 $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2\text{Cl}_2$ 243.2mg(0.2mmol), 2,5-피리딘디카르복실산 100.3mg(0.6mmol) 및 탄산나트륨 212.0mg(2.0mmol)을 가하고, 그 혼합물을 80℃에서 2시간 교반하였다. 반응혼합물에 1N 염산 50ml를 가하여 생성물을 침전시켜 여과하였다. 이것을 소량의 클로로포름에 용해시키고, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=1:4(부피비))로 정제하였다. 또한, 정제된 생성물을 헥산/에탄올로 재결정하여, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(5\text{-COOH-pic})$ 204.0mg을 황색 결정으로 얻었다. 수율은 69%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<1002>

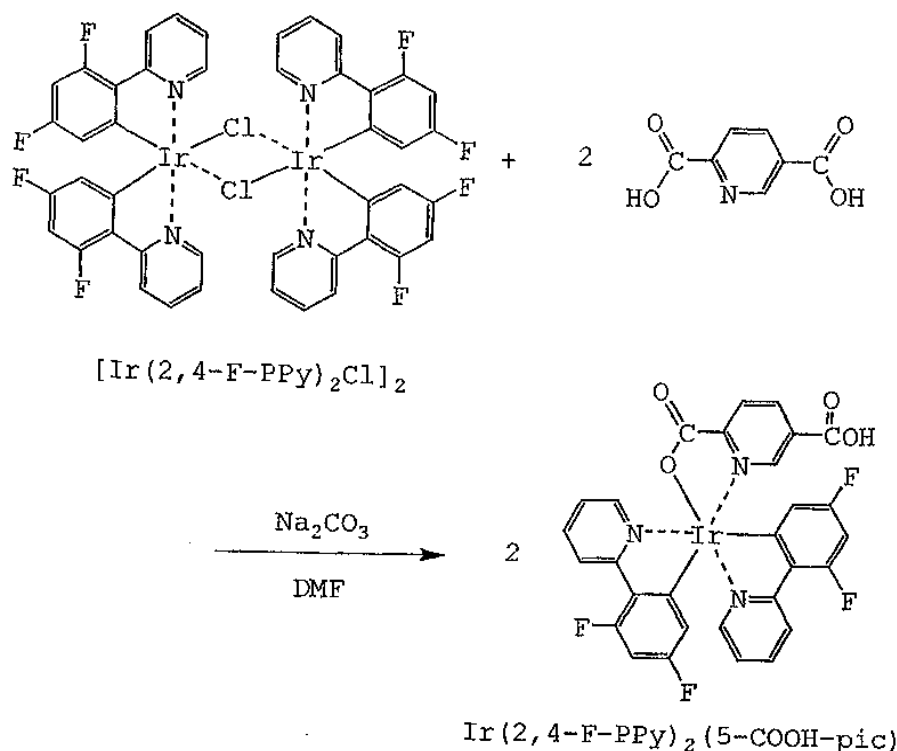
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 10.7(s, 1H), 8.53(d, 1H, J=5.1Hz), 8.37(dd, 2H, J=8.0, 1.8Hz), 8.28(d, 1H, J=8.9Hz), 8.25(d, 1H, J=9.2Hz), 8.1-8.0(m, 3H), 7.59(d, 1H, J=4.6Hz), 7.47(dd, 1H, J=6.5, 6.5Hz), 7.32(dd, 1H, J=6.5, 6.5Hz), 6.9-6.7(m, 2H), 5.70(dd, 1H, J=8.4, 2.2Hz), 5.48(dd, 1H, J=8.8, 2.6Hz)

<1003>

원소분석 Calcd: C 47.15, H 2.18, N 5.69

<1004>

Found: C 47.10, H 2.28, N 5.66



<1005>

<1006>

(2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, Ir(2,4-F-PPy)₂(5-COHEMA-pic)을 합성하였다.

<1007>

즉, 건조 THF 10ml에 Ir(2,4-F-PPy)₂(5-COOH-pic) 73.9mg(0.1mmol), 트리페닐포스핀(PPh₃) 52.5mg(0.2mmol), 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 19.5mg(0.15mmol)을 아르곤 기류 하에서 용해시키고, -20℃에서 디에틸 아조디카르복실레이트(DEAD)의 40% 톨루엔 용액을 적하하였다. 혼합물을 그대로 방치하면서, 온도를 실온으로 승온시키고, 2시간 동안 교반하였다. 반응종료 후, 용제를 증류제거하고, 반응혼합물을 농축건조하였다. 그 다음, 잔류물을 소량의 클로로포름에 용해시키고, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=1:19(부피비))로 농축정제하였다. 정제된 생성물을 헥산/클로로포름으로 재결정하여, Ir(2,4-F-PPy)₂(5-COHEMA-pic) 61.5mg을 황색 결정으로 얻었다. 수율은 72%였다. C, H 및 N의 원소분석, ¹H-NMR로 확인하였다.

<1008>

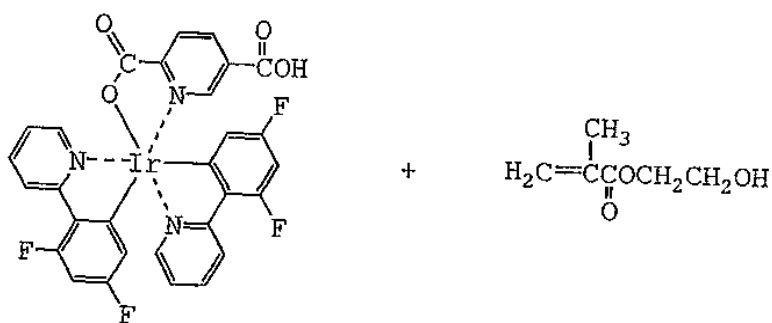
¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm): δ 8.54(d, 1H, J=5.1Hz), 8.37(dd, 2H, J=8.0, 1.8Hz), 8.31(d, 1H, J=8.9Hz), 8.27(d, 1H, J=9.2Hz), 8.1-8.0(m, 3H), 7.57(d, 1H, J=4.6Hz), 7.46(dd, 1H, J=6.5, 6.5Hz), 7.32(dd, 1H, J=6.5, 6.5Hz), 6.9-6.7(m, 2H), 6.10(s, 1H), 5.87(s, 1H), 5.71(dd, 1H, J=8.4, 2.2Hz), 5.51(dd, 1H, J=8.8, 2.6Hz), 4.64(t, 2H, J=2.0Hz), 4.55(t, 2H, J=2.0Hz), 1.93(s, 3H)

<1009>

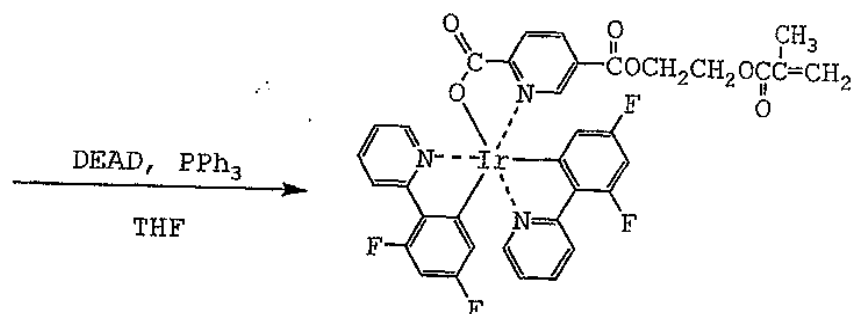
원소분석 Calcd: C 49.41, H 2.84, N 4.94

<1010>

Found: C 49.38, H 2.88, N 4.95



$\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(5\text{-CH}_2\text{OH-pic})$



$\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(5\text{-COHEMA-pic})$

<1011>

<1012>

실시예 49: 중합성 화합물 비스(2-(2,4-디플루오로페닐)피리디네이트)(3-(4-(비닐페닐)메톡시피콜리네이트)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(3\text{-ST-pic})$ 로 약칭함)의 합성

<1013>

하기 반응스킴에 나타내었듯이, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(3\text{-ST-pic})$ 을 합성하였다.

<1014>

즉, 건조 N,N-디메틸포름아미드 5ml에 실시예 45에 있어서의 중간체로서 $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(3\text{-OH-pic})$ 35.5mg(0.05mmol), 탄산칼륨 69.1mg(0.5mmol) 및 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀 0.1mg을 아르곤 기류 하에서 가하고, 4-비닐벤질 클로라이드 30.5mg(0.2mmol)를 더 가하였다. 그 혼합물을 80℃에서 4시간 교반하였다. 반응혼합물에 물 50ml를 가하여 생성물을 침전시켜 여과수집하고, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=3:97(부피비))로 정제하였다. 정제된 생성물을 헥산/클로로포름으로 재결정하여, $\text{Ir}(2,4\text{-F-PPy})_2(3\text{-ST-pic})$ 24.0mg을 황색 결정으로 얻었다. 수율은 58%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<1015>

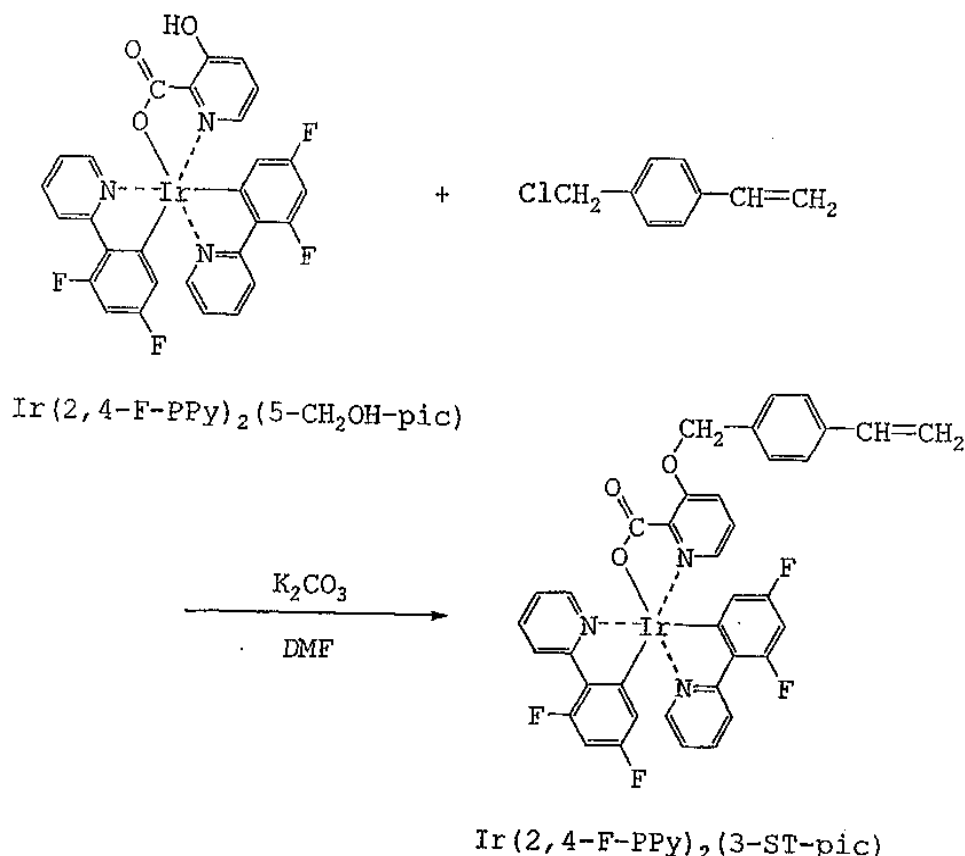
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 8.59(d, 1H, $J=5.1\text{Hz}$), 8.3-8.2(m, 2H), 8.1-8.0(m, 2H), 7.9(d, 1H, $J=8.6\text{Hz}$), 7.67(d, 1H, $J=5.1\text{Hz}$), 7.6-7.3(m, 7H), 6.9-6.7(m, 3H), 5.85(d, 1H, $J=17.8\text{Hz}$), 5.67(dd, 1H, $J=8.9$, 2.4Hz), 5.45(dd, 1H, $J=8.9$, 2.4Hz), 5.29(s, 2H), 5.27(d, 1H, $J=11.1\text{Hz}$)

<1016>

원소분석 Calcd: C 53.75, H 2.93, N 5.08

<1017>

Found: C 53.71, H 2.90, N 5.03



<1018>

<1019>

실시예 50: 중합성 화합물 비스(2-페닐피리디네이트)(3-메타크릴로일옥시피콜리네이트)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(\text{PPy})_2(3\text{-MA-pic})$ 로 약기함)의 합성

<1020>

(1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 비스(2-페닐피리디네이트)(3-히드록시피콜리네이트)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(\text{PPy})_2(3\text{-OH-pic})$ 로 약기함)를 합성하였다.

<1021>

즉, 건조 N,N-디메틸포름아미드(DMF) 10ml에 통상의 방법으로 합성한 디(μ -클로로)테트라키스(2-페닐피리딘)다이리듐(III)(이하, $[\text{Ir}(\text{PPy})_2\text{Cl}]_2$ 로 약칭함) 107.2mg(0.1mmol), 3-히드록시피콜린산 41.7mg(0.3mmol) 및 탄산나트륨 106.0mg(1.0mmol)를 아르곤 기류 하에서 가하고, 그 혼합물을 80°C 에서 2시간 교반하였다. 물 50ml를 가한 후, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 얻어진 용액을 마그네슘 술페이트로 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=1:19(부피비))로 농축정제하였다. 헥산/클로로포름으로 재결정하여, $\text{Ir}(\text{PPy})_2(3\text{-OH-pic})$ 106.0mg을 황색 결정으로 얻었다. 수율은 83%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<1022>

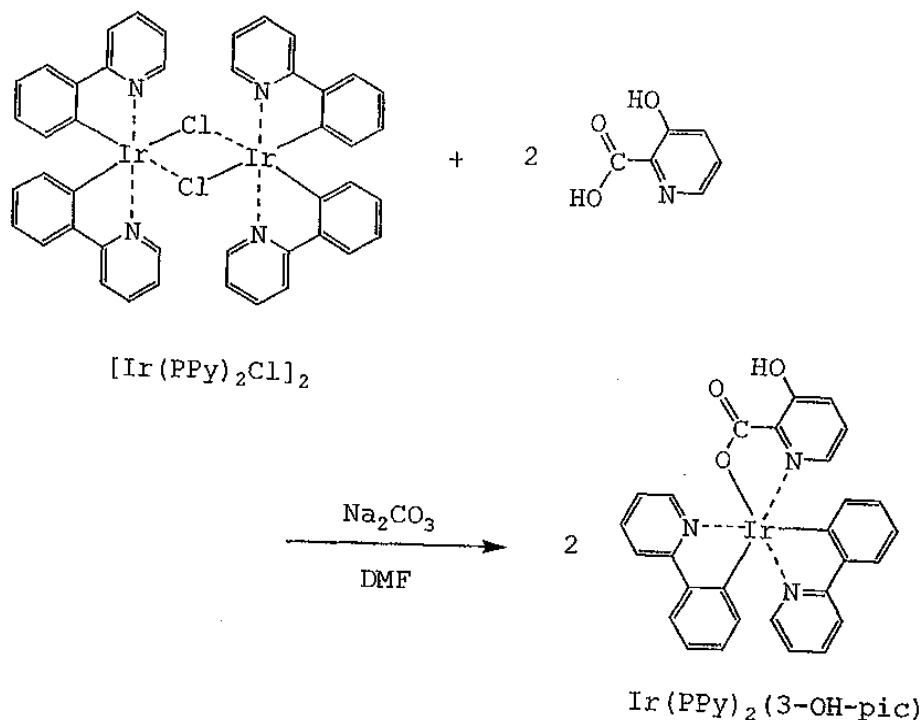
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 8.46(d, 1H, $J=4.9\text{Hz}$), 8.23(d, 1H, $J=8.1\text{Hz}$), 8.20(d, 1H, $J=8.6\text{Hz}$), 8.0-7.9(m, 2H), 7.80(m, 2H), 7.60(dd, 1H, $J=5.9, 5.9\text{Hz}$), 7.55(d, 1H, $J=1.4\text{Hz}$), 7.47(dd, 1H, $J=8.5, 5.0\text{Hz}$), 7.40(dd, 1H, $J=5.9, 5.9\text{Hz}$), 7.26(dd, 1H, $J=5.9, 5.9\text{Hz}$), 7.16(dd, 1H, $J=4.9, 1.4\text{Hz}$), 6.90(dd, 1H, $J=7.6, 7.6\text{Hz}$), 6.87(dd, 1H, $J=7.6, 7.6\text{Hz}$), 6.8-6.7(m, 2H), 6.20(d, 1H, $J=7.6\text{Hz}$), 6.05(d, 1H, $J=7.6\text{Hz}$)

<1023>

원소분석 Calcd: C 52.65, H 3.16, N 6.58

<1024>

Found: C 52.62, H 3.21, N 6.57



<1025>

<1026>

(2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, Ir(PPy)₂(3-MA-pic)을 합성하였다.

<1027>

즉, 건조 디클로로메탄 5ml에 Ir(PPy)₂(3-OH-pic) 31.9mg(0.05mmol)과 2,6-디-*t*-부틸-4-메틸페놀 0.1mg을 아르곤 기류 하에서 용해시키고, 이 용액에 트리에틸아민 50.6mg(0.5mmol) 및 메타크릴로일 클로라이드 26.1mg(0.25mmol)을 가한 후, 혼합물을 실온에서 2시간 교반하였다. 이 반응혼합물에 물 50ml를 가한 후, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 얻어진 용액을 마그네슘 술페이트로 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=1:19(부피비))로 농축정제하였다. 정제된 생성물을 헥산/클로로포름으로 재결정하여, 황색결정의 Ir(PPy)₂(3-MA-pic)을 23.0mg 얻었다. 수율은 65%였다. C, H 및 N의 원소분석, ¹H-NMR로 확인하였다.

<1028>

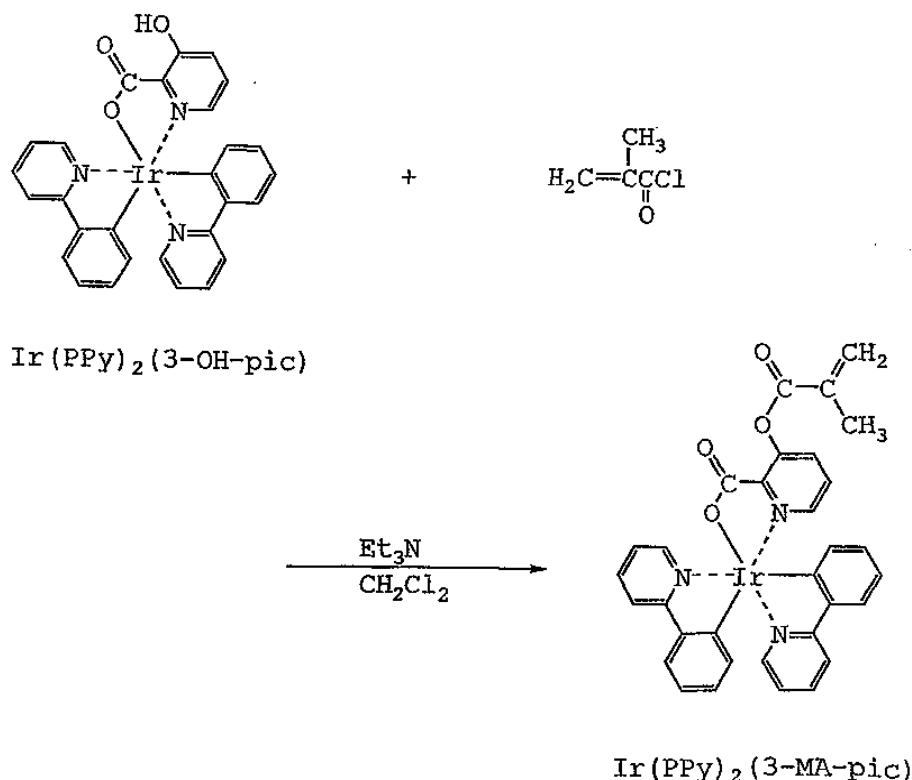
¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm): δ 8.50(d, 1H, J=5.7Hz), 8.23(d, 1H, J=4.9Hz), 8.21(d, 1H, J=5.7Hz), 8.0-7.9(m, 3H), 7.81(t, 2H, J=8.9Hz), 7.7-7.5(m, 3H), 7.42(dd, 1H, J=6.6, 6.6Hz), 7.25(dd, 1H, J=6.3, 6.3Hz), 6.91(dd, 1H, J=7.6, 7.6Hz), 6.86(dd, 1H, J=7.6, 7.6Hz), 6.25(s, 1H), 6.22(d, 1H, J=7.8Hz), 6.01(d, 1H, J=7.3Hz), 5.87(s, 1H), 2.01(s, 3H)

<1029>

원소분석 Calcd: C 54.38, H 3.42, N 5.95

<1030>

Found: C 54.29, H 3.51, N 5.94



<1031>

<1032>

실시예 51: N-비닐카르바졸/Ir(2,4-F-PPy)₂(3-MA-pic) 코폴리머(이하, VCz-co-Ir(2,4-F-PPy)₂(3-MA-pic)으로 약 기함)의 합성

<1033>

발광기능을 갖는 단위로서 Ir(2,4-F-PPy)₂(3-MA-pic) 및 흡수송기능을 갖는 단위로서 N-비닐카르바졸을 함유하는 발광재료로서 N-비닐카르바졸/Ir(2,4-F-PPy)₂(3-MA-pic) 코폴리머를 합성하였다.

<1034>

건조 톨루엔 25ml에 N-비닐카르바졸 966mg(5.0mmol), Ir(2,4-F-PPy)₂(3-MA-pic) 38.9mg(0.05mmol) 및 AIBN 8.2mg(0.05mmol)을 용해시키고, 얻어진 용액에 1시간 동안 아르곤 가스를 주입하였다. 이 용액을 80℃까지 승온시켜 중합반응을 개시하고, 그 반응혼합물을 그대로 8시간 교반하였다. 냉각 후, 반응혼합물을 메탄올 250ml에 적하하여 폴리머를 침전시켜 여과회수하였다. 또한, 회수된 폴리머를 클로로포름 25ml에 용해시켰다. 이 용액을 메탄올 250ml에 적하하여 폴리머를 재침전시키고, 60℃에서 12시간 진공건조하여, 목적으로 하는 화합물 VCz-co-Ir(2,4-F-PPy)₂(3-MA-pic)을 673mg얻었다. 표 5에 수율, GPC측정 결과 및 ICP원소분석에 의해 측정된 Ir착체 함량을 나타낸다.

<1035>

실시예 52~56

<1036>

Ir(2,4-F-PPy)₂(3-MA-pic)대신에 실시예 46~50에서 제조한 중합성 화합물을 각각 사용한 것 이외는 실시예 51과 동일한 방법으로 코폴리머를 합성하였다. 표 5에 수율, GPC측정 결과 및 ICP원소분석에 의해 측정된 Ir착체 함량을 나타낸다.

표 5

<1037>

실시예	폴리머	회수율 (%)	GPC측정			Ir 착체함량 (mol%)
			Mn	Mw	Mw/Mn	
51	VCz-co-Ir(2,4-F-PPy) ₂ (3-MA-pic)	67	4500	12800	2.84	1.07
52	VCz-co-Ir(2,4-F-PPy) ₂ (5-CH ₂ MA-pic)	79	4300	13600	3.16	1.04
53	VCz-co-Ir(2,4-F-PPy) ₂ (5-CH ₂ MOI-pic)	63	5100	14800	2.90	1.02
54	VCz-co-Ir(2,4-F-PPy) ₂ (5-COHEMA-pic)	61	4100	13700	3.34	0.98

55	VCz-co-Ir(2,4-F-PPy) ₂ (3-ST-pic)	72	4600	11400	2.48	1.04
56	VCz-co-Ir(PPy) ₂ (3-MA-pic)	74	4400	13000	2.95	1.01

- <1038> Mn: 수평균분자량
- <1039> Mw: 중량평균분자량
- <1040> 실시예 57~62: 유기발광소자의 제조 및 평가
- <1041> 25mm×25mm 유리기관의 한측에 애노드로서 2개의 ITO(산화인듐주석) 전극이 각각 폭 4mm의 줄무늬형상으로 형성되어 있는 ITO-기관(Nippon Electric Co., Ltd. 제품)을 사용하여 유기발광소자를 제조하였다.
- <1042> 우선, 상기 ITO-기관의 ITO(애노드) 상에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리스티렌술포산(Bayer AG사 제품, 상품명 "Baytron P")을 3,500rpm, 도포시간 40초의 조건 하에서 스핀코트법으로 도포하고, 진공건조기에서 60℃에서 2시간 건조하여 애노드 완충층을 형성하였다. 얻어진 애노드 완충층의 막두께는 약 50nm이었다.
- <1043> 그 다음, 발광재료 및 전자수송재료를 함유하는 층을 형성하는 도포액을 제조하였다. 전자수송재료로서 표 6에 나타낸 발광재료 21.0mg 및 2-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD)(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 제품) 9.0mg을 클로로포름(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품, 특급) 2970mg에 용해시키고, 얻어진 용액을 구멍크기 0.2μm의 필터를 통해 여과시켜 도포액을 제조하였다.
- <1044> 또한, 얻어진 도포액을 애노드 완충층 상에 스핀코트법으로 3,000rpm, 도포시간 30초의 조건 하에서 도포하고, 실온(25℃)에서 30분간 건조하여 발광재료 및 전자수송층을 함유하는 층을 형성하였다. 얻어진 층의 막두께는 약 100nm이었다.
- <1045> 그 다음, 발광재료 및 전자수송재료를 함유하는 층이 형성되어 있는 기관을 증착장치 내에 배치하고, 은과 마그네슘을 중량비 1:10으로 공증착시켜, 애노드의 길이방향에 대해 직교하도록 폭 3mm의 줄무늬 형태로 2개의 캐소드를 형성하였다. 얻어진 캐소드의 막두께는 50nm이었다.
- <1046> 최종적으로, 아르곤 분위기 중에서, 애노드와 캐소드에 리드와이어(배선)을 부착하여 4mm(길이)×3mm(폭)의 4개의 유기발광소자를 제조하였다. 상기 유기EL 소자에 Adventest사 제품의 프로그램가능한 직류전압/전류원 TR6143을 사용하여 전압을 인가하여 발광을 발생시키고, Topcon사 제품의 휘도계 BM-8을 사용하여 휘도를 측정하였다. 그 결과, 표 6에 나타내었듯이, 발광개시전압 및 20V에서의 초기휘도를 얻었다(각 발광재료의 소자 4개의 평균).

표 6

실시예	발광재료		발광개시전압 (V)	20V에서의 초기휘도 (cd/m ²)
	폴리머	실시예		
57	VCz-co-Ir(2,4-F-PPy) ₂ (3-MA-pic)	54	8	790
58	VCz-co-Ir(2,4-F-PPy) ₂ (5-CH ₂ MA-pic)	55	8	500
59	VCz-co-Ir(2,4-F-PPy) ₂ (5-CH ₂ MOI-pic)	56	9	640
60	VCz-co-Ir(2,4-F-PPy) ₂ (5-COHEMA-pic)	57	8	740
61	VCz-co-Ir(2,4-F-PPy) ₂ (3-ST-pic)	58	9	800
62	VCz-co-Ir(PPy) ₂ (3-MA-pic)	59	8	910

- <1048> 실시예 63 : 중합성 화합물[6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디오네이트] 비스[2-(2-피리딜)벤조티에닐]이리듐(III)(이하, Ir(btp)₂[1-(StMe)-acac]으로 약칭함)의 합성
- <1049> 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 실시예 38(1)과 동일한 방법으로 제조한 6-(4-비닐비페닐)-2,4-헥산디온과 통상의 방법(예컨대, S. Lamansky, et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704 (2001) 참조)으로 합성한 디(μ-클로로)테트라키스 (2-(2-피리딜)-벤조티에닐)디이리듐(III)(이하, [Ir(btp)₂Cl]₂로 약칭함)을 반응시켜

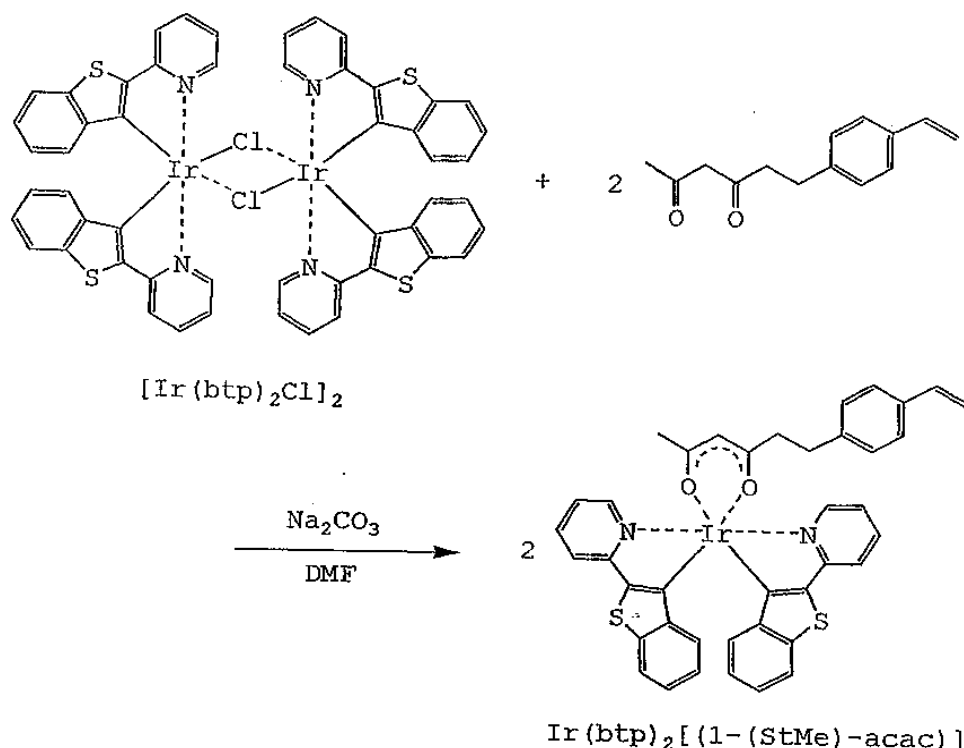
$\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 을 합성하였다.

<1050> 즉, N,N-디메틸포름아미드(이하, DMF라고 약칭함) 10ml에 $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{Cl}]_2$ 253mg(0.20mmol)을 현탁시킨 현탁액을 6-(4-비닐페닐)-2,4-헥산디온 161mg(0.74mmol), 탄산나트륨 64mg 및 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(이하, BHT로 약칭함) 1.9mg(0.0086mmol)을 가하고, 혼합물을 80℃에서 1시간 가열교반하였다. 이 반응혼합물에 물 100ml 및 클로로포름 50ml를 가하고, 얻어진 혼합물을 잘 흔들었다. 유기층을 마그네슘 술포네이트로 건조시킨 후, 회전식 증발기를 사용하여 감압 하에서 농축건조시켰다. 그 다음, 조 생성물을 용출액으로서 디클로로메탄을 사용하여 실리카겔 컬럼에 통과시켜 정제하여 적갈색 용액을 얻었다. 이 용액을 감압 하에서 농축시키고, 이것에 헥산을 가한 후, -20℃에서 재결정하여, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 153mg(0.18mmol)을 적갈색 고형분으로 얻었다. 수율은 47%였다. C, H 및 N의 원소분석, ^1H -NMR로 확인하였다.

<1051> ^1H -NMR(CDCl_3 , ppm): δ 8.40(d, J=5.4Hz, 1H, btp), 7.97(d, J=5.4Hz, 1H, btp), 7.65(m, 6H, btp), 7.1-6.7(m, 10H, 방향족), 6.63(dd, J=17.8, 11.1Hz, 1H, 비닐), 6.24(d, J=8.1Hz, 1H, btp), 6.16(d, J=7.8Hz, 1H, btp), 5.65(d, J=17.8Hz, 1H, 비닐), 5.22(s, 1H, 디케토네이트-메틴), 5.18(d, J=11.1Hz, 1H, 비닐), 2.56(m, 2H, 에틸렌), 2.37(m, 2H, 에틸렌), 1.75(s, 3H, 메틸)

<1052> 원소분석 Calcd: C 58.02, H 3.77, N 3.38 ($\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{O}_2\text{S}_2$)

<1053> Found: C 57.79, H 3.81, N 3.55



<1054>

<1055> 실시예 64: 중합성 화합물[6-(4-메타크릴로일옥시페닐)-2,4-헥산디오네이트] 비스[2-(2-피리딜)벤조티에닐]이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{MA-Ph-Me})-\text{acac}]$ 으로 약칭함)의 합성

<1056> (1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 실시예 41(1) 및 (2)와 동일한 방법으로 제조한 6-(4-히드록시페닐)-2,4-헥산디온과 통상의 방법으로 합성한 $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{Cl}]_2$ 를 반응시켜 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{OH-Ph-Me})-\text{acac}]$ 를 합성하였다.

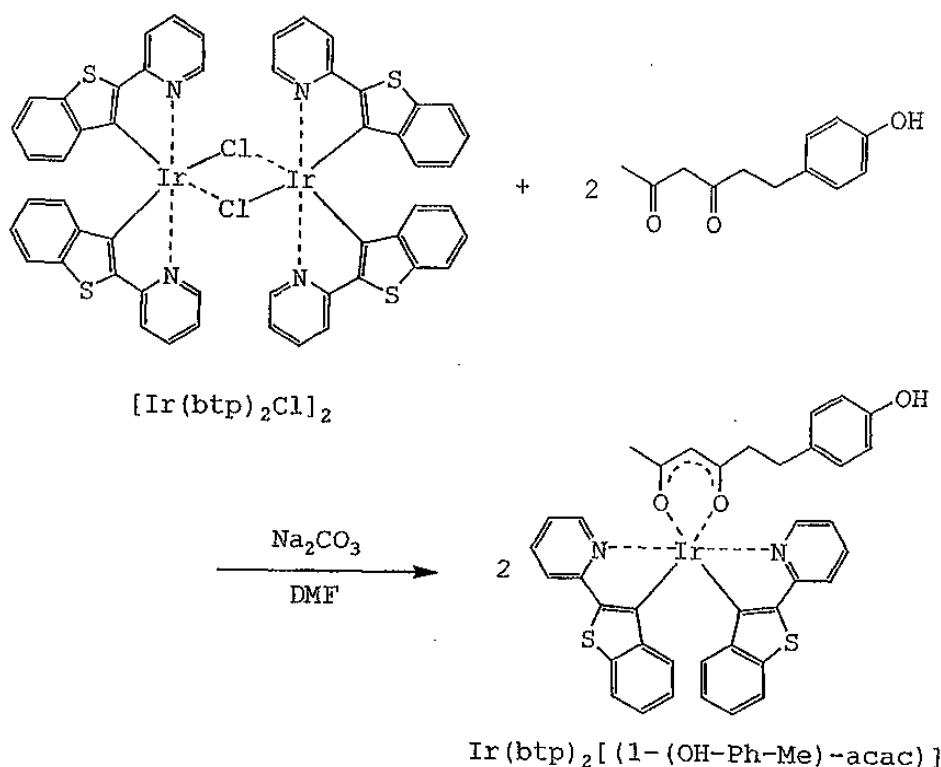
<1057> 즉, DMF 10ml에 6-(4-히드록시페닐)-2,4-헥산디온 141mg(0.680mmol)을 용해시킨 용액에 $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{Cl}]_2$ 245mg(0.19mmol)과 탄산나트륨 111mg(1.06mmol)을 용해시키고, 그 혼합물을 80℃에서 1.5시간 가열교반하였다. 실온까지 냉각시킨 반응혼합물에 클로로포름, 염화암모늄 수용액을 가하고, 얻어진 혼합물을 잘 흔들었다. 유기층을 마그네슘 술포네이트로 건조시킨 후, 용제를 회전식 증발기를 사용하여 증류제거하였다. 잔류물을 실리카겔 컬럼(용출액: 헥산/디클로로메탄/아세톤=5:10:1(부피비))에 통과시키고, 적갈색의 주 생성물을 함유하는 밴드를

분리하여, 감압 하에서 농축건조시켜, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{OH-Ph-Me})-\text{acac}]$ 215mg(0.26mmol)을 적갈색 고형분으로 얻었다. 수율은 70%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<1058> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 8.40 (d, $J=5.4\text{Hz}$, 1H, btp), 8.06(d, $J=5.4\text{Hz}$, 1H, btp), 7.63(m, 6H, btp), 7.04(m, 3H, btp), 6.81(m, 3H, btp), 6.66(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$), 6.38(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$), 5.22(s, 1H, 디케토네이트-메틴), 5.20(br, 1H, OH), 2.48(m, 2H, 메틸렌), 2.31(m, 2H, 메틸렌), 1.75(s, 3H, 메틸)

<1059> 원소분석 Calcd: C 55.80, H 3.57, N 3.42 ($\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{IrN}_2\text{O}_3\text{S}_2$)

<1060> Found: C 56.19, H 3.57, N 3.31



<1061>

<1062> (2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 얻어진 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{OH-Ph-Me})-\text{acac}]$ 과 메타크릴로일 클로라이드를 반응시켜, $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{MA-Ph-Me})-\text{acac}]$ 를 합성하였다.

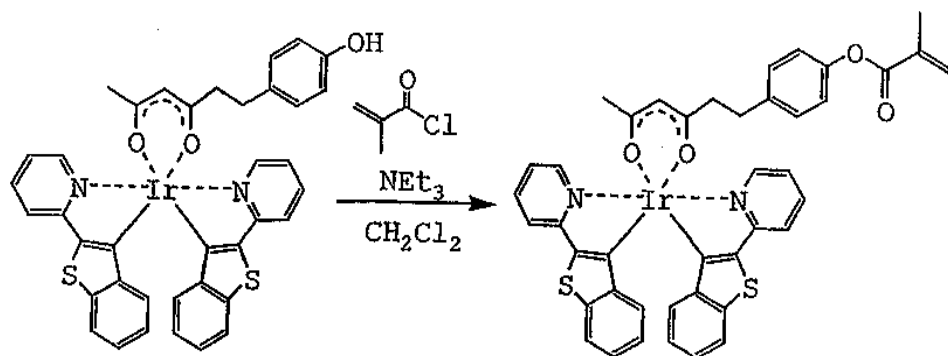
<1063> 즉, 건조 디클로로메탄 20ml에 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{OH-Ph-Me})-\text{acac}]$ 248mg(0.32mmol)을 용해시킨 용액에 트리에틸아민 0.25ml(1.8mmol) 및 메타크릴로일 클로라이드 0.20ml(2.0mmol)을 가하고, 혼합물을 실온에서 1시간 교반하였다. 그 다음, 이 반응혼합물을 탄산나트륨 수용액 20ml로 세정하고, 용제를 감압 하에서 증류제거하였다. 잔류물을 컬럼크로마토그래피(용출액: 헥산/디클로로메탄/아세톤=2:4:1(부피비))로 정제하고, 최초에 용출된 적갈색의 용액을 분리하여 감압 하에서 건조시켜, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{MA-Ph-Me})-\text{acac}]$ 180mg(0.20mmol)을 적갈색 고형분으로 얻었다. 수율은 64%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<1064> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 8.42(d, $J=5.4\text{Hz}$, 1H, btp), 8.10(d, $J=5.4\text{Hz}$, 1H, btp), 7.65(m, 6H, btp), 7.1-6.7(m, 10H, 방향족), 6.40(d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, btp), 6.27(d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, btp), 6.12(s, 1H, 올레핀), 5.71(s, 1H, 올레핀), 5.19(s, 1H, 디케토네이트-메틴), 2.51(m, 2H, C_2H_4), 2.39(m, 2H, C_2H_4), 1.89(s, 3H, 메타크릴-메틸), 1.80(s, 3H, 디케토네이트-메틸)

<1065> 원소분석 Calcd: C 56.93, H 3.75, N 3.16 ($\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{IrN}_2\text{O}_4\text{S}_2$)

<1066>

Found: C 57.09, H 3.77, N 4.18



<1067>

<1068>

실시예 65 : 중합성 화합물 {6-[4-(2-메타크릴로일옥시)에틸카르비모일옥시페닐]-2,4-헥산디오네이트}비스[2-(2-피리딜)벤조타에닐]이리듐(III) (이하, $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{MOI-Ph-Me})\text{-acac}]$ 으로 약칭함)의 합성

<1069>

하기 반응스킴에 나타내었듯이, 실시예 64에서 얻어진 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{OH-Ph-Me})\text{-acac}]$ 와 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트(상품명 "Karenz MOI", Showa Denko K. K. 제품, 이하 "MOI"라고 하는 경우도 있음)을 반응시켜, $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{MOI-Ph-Me})\text{-acac}]$ 를 합성하였다.

<1070>

즉, THF 10ml에 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{OH-Ph-Me})\text{-acac}]$ 215mg(0.26mmol)을 용해시킨 용액에 BHT 4.0mg(0.18mmol), 디부틸주석(IV) 디라우레이트(이하, DBTL으로 약칭함) 35mg 및 MOI 401mg(2.58mmol)을 넣고, 혼합물을 온수배스에서 환류 하에서 3시간가열하였다. 그 다음, 실온까지 냉각시킨 반응혼합물을 감압 하에서 건조시키고, 잔류물을 컬럼크로마토그래피(용출액: 헥산/디클로로메탄/아세톤=5:10:1(부피비))로 정제하였다. 최초에 용출된 적갈색의 주 생성물을 함유하는 밴드를 분리하여 감압 하에서 농축건조시켜, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{MOI-Ph-Me})\text{-acac}]$ 223mg(0.23mmol)을 적갈색 고형분으로 얻었다. 수율은 87%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<1071>

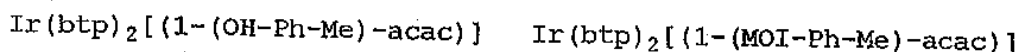
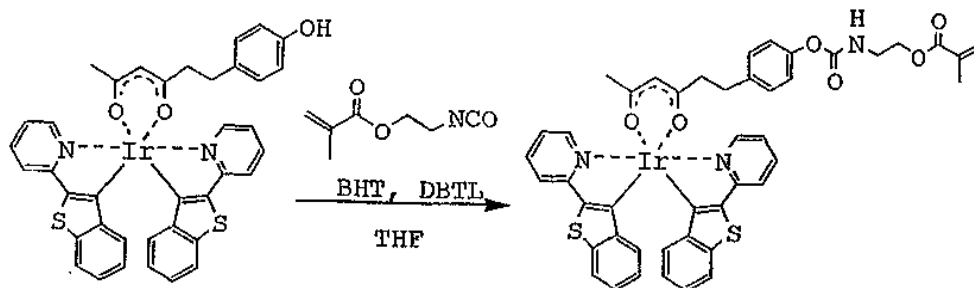
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: 8.40(d, $J=5.7\text{Hz}$, 1H, btp), 8.12(d, $J=5.1\text{Hz}$, 1H, btp), 7.65(m, 6H, btp), 7.1-6.7(m, 10H, 방향족), 6.25(d, $J=8.4\text{Hz}$, 1H, btp), 6.20(d, $J=8.1\text{Hz}$, 1H, btp), 6.16(s, 1H, 올레핀), 5.63(s, 1H, 올레핀), 5.26(br-s, 1H, NH), 5.21(s, 1H, 디케토네이트-메틸), 4.31(t, $J=5.4\text{Hz}$, 2H, $\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-O}$), 3.59(t, $J=5.4\text{Hz}$, 2H, $\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-O}$), 2.55(m, 2H, $\text{C-C}_2\text{H}_4\text{-C}$), 2.34(m, 2H, $\text{C-C}_2\text{H}_4\text{-C}$), 1.98(s, 3H, 메타크릴-메틸), 1.76(s, 3H, 디케토네이트-메틸)

<1072>

원소분석 Calcd: C 55.54, H 3.94, N 4.32 ($\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{IrN}_3\text{O}_6\text{S}_2$)

<1073>

Found: C 55.13, H 3.89, N 4.58



<1074>

<1075>

실시에 66 : 중합성 화합물 [1-(2-메타크릴로일옥시)에틸카르바모일옥시-2,4-펜탄디오네이트] 비스[2-(2-피리딜)벤조티에닐]이리듐(III) (이하, $\text{Ir}(\text{btp})_2[1\text{-MOI--acac}]$ 으로 약칭함)의 합성

<1076>

(1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 통상의 방법으로 합성한 $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{Cl}]_2$ 와 공지 방법(유럽특허 제0514217호)을 참조하여 합성한 (1-tert-부틸디메틸실릴옥시)-2,4-펜탄디온(1-TBDMSO-2,4-펜타디온)을 반응시켜, $\text{Ir}(\text{btp})_2[1\text{-OH-acac}]$ 을 합성하였다.

<1077>

즉, DMF 15ml에 1-TBDMSO-2,4-펜타디온 310mg(1.35mmol)을 용해시킨 용액에 $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{Cl}]_2$ 449mg(0.35mmol)와 탄산나트륨 137mg(1.29mmol)을 용해시키고, 이 혼합물을 80℃에서 1시간 가열교반하였다. 얻어진 반응혼합물을 실온까지 냉각시키고, 클로로포름, 희석 염산을 가하고 잘 흔들었다. 계속하여, 유기층을 물로 세정하고, 용제를 감압 하에서 증류제거하였다. 그 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용출액: 디클로로메탄)로 정제하고, 최초로 용출된 적갈색의 화합물을 분리하여 감압 하에서 농축건조시켰다. 얻어진 고형분을 건조 THF 10ml에 용해시키고, 이것에 테트라-n-부틸암모늄 플루오라이드($n\text{-Bu}_4\text{NF}$)의 1.0M THF용액 0.60ml(0.60mmol)을 서서히 교반하면서 적하하였다. 이 용액을 실온에서 0.5시간 교반한 후, 용제를 감압 하에서 증류제거하였다. 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용출액: 헥산/디클로로메탄/아세톤 5:10:2(부피비) 혼합용제)로 정제하였다. 적갈색의 주 생성물을 분리하여 감압 하에서 건조시켜, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1\text{-OH-acac}]$ 360mg(0.49mmol)을 적갈색 고형분으로 얻었다. 수율은 71%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<1078>

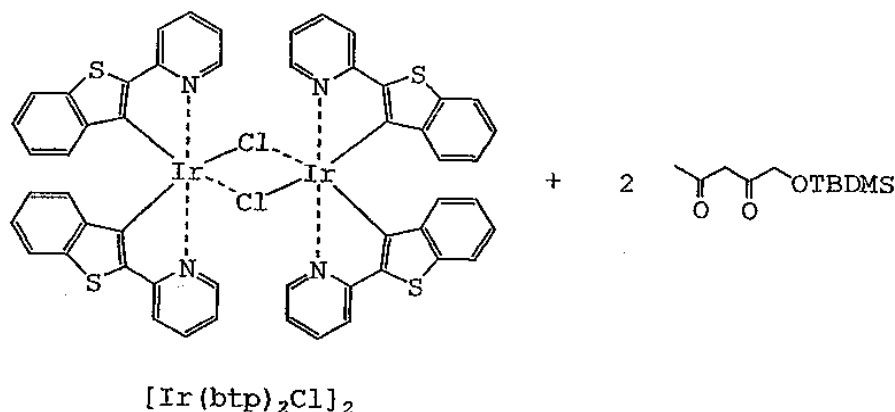
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 8.40(d, $J=5.4\text{Hz}$, 1H, btp), 8.35(d, $J=5.1\text{Hz}$, 1H, btp), 7.79(m, 2H, btp), 7.63(m, 4H, btp), 7.04(m, 4H, btp), 6.81(t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H, btp), 6.20(t, $J=6.8\text{Hz}$, 2H, btp), 5.24(s, 1H, 디케토네이트-메틴), 3.89(dd, $J=8.1, 5.1\text{Hz}$, 1H, $-\text{CHH}'\text{-OH}$), 3.80(dd, $J=8.1, 5.1\text{Hz}$, 1H, $-\text{CHH}'\text{-OH}$), 2.92(t, $J=5.1\text{Hz}$, 1H, OH), 1.83(s, 3H, 디케토네이트-메틸)

<1079>

원소분석 Calcd: C 51.15, H 3.18, N 3.85 ($\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{IrN}_2\text{O}_3\text{S}_3$)

<1080>

Found: C 51.41, H 3.36, N 3.49



<1081>

<1082>

(2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, $\text{Ir}(\text{btp})_2[1\text{-OH-acac}]$ 와 MOI를 부가반응으로 반응시켜 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1\text{-MOI-acac}]$ 를 합성하였다.

<1083>

즉, $\text{Ir}(\text{btp})_2[1\text{-OH-acac}]$ 177mg, BHT 3.0mg(0.086mmol) 및 DBTL 20mg(0.032mmol)을 THF 10ml에 용해시키고, 이것에 MOI 100mg(0.64mmol)을 가하였다. 얻어진 혼합물을 오일배스에서 2시간 환류가열하였다. 그 후, 실온까지 냉각시킨 반응혼합물을 감압 하에서 건조하고, 그 잔류물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(용출액: 헥산/디클로로메탄/아세톤 10:20:3(부피비) 혼합용제)로 정제하였다. 2번째로 용출된 적갈색의 주 생성물을 분리하여 감압 하에서 농축건조시켰다. 그 고형분을 디클로로메탄/헥산 혼합용제에 용해시키켜 -20°C 에서 재결정하여, 목적으로 하는 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1\text{-MOI-acac}]$ 173mg(0.20mmol)을 적갈색의 침형상 결정으로 얻었다. 수율은 81%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<1084>

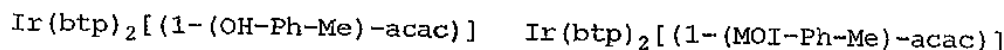
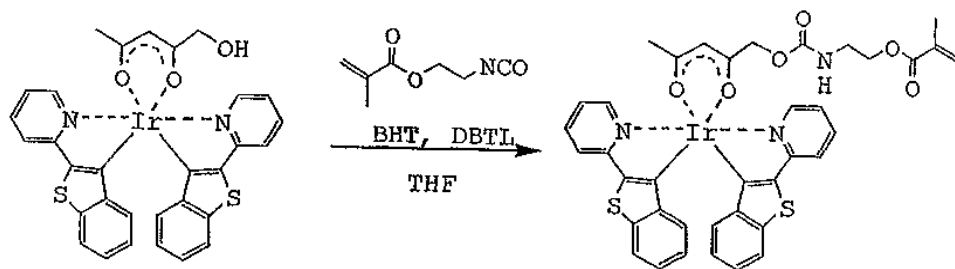
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: δ 8.49(d, $J=5.7\text{Hz}$, 1H, btp), 8.40(d, $J=5.4\text{Hz}$, 1H, btp), 7.74(m, 2H, btp), 7.61(m, 4H, btp), 7.03(m, 4H, btp), 6.80(m, 2H, btp), 6.21(m, 2H, btp), 6.06(s, 1H, 올레핀), 5.55(s, 1H, 올레핀), 5.31(s, 1H, 디케토네이트-메틸), 4.92(br-s, 1H, NH), 4.25(s, 2H, $\text{N-C(=O)-O-CH}_2\text{-}$), 3.97(m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 3.16(m, 2H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 1.91(s, 3H, $\text{CH}_3\text{C(=CH}_2\text{)-}$), 1.81(s, 3H, 디케토네이트-메틸)

<1085>

원소분석 Calcd: C 51.69, H 3.65, N 4.76 ($\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{IrN}_3\text{O}_6\text{S}_2$)

<1086>

Found: C 51.88, H 3.65, N 4.51



<1087>

<1088>

실시예 67 : N-비닐카르바졸/ $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 코폴리머(이하, VCz-co- $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 으로 약 칭함)의 합성

<1089>

발광기능을 갖는 단위로서 $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 및 흡수송기능을 갖는 단위로서 N-비닐카르바졸을 함유하는 발광재료로서 N-비닐카르바졸/ $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 코폴리머를 합성하였다.

<1090>

진조 톨루엔 40ml에 N-비닐카르바졸 1.55g(8.0mmol), $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 33mg(0.04mmol) 및 AIBN 13mg(0.08mmol)을 용해시키고, 얻어진 용액에 1시간 동안 아르곤 가스를 주입하였다. 이 용액을 80℃까지 승온시켜 중합반응을 개시하고, 그 반응혼합물을 그대로 8시간 교반하였다. 냉각 후, 반응혼합물을 메탄올 250ml에 적하하여 폴리머를 침전시켜 여과회수하였다. 또한, 회수된 폴리머를 클로로포름 25ml에 용해시켰다. 이 용액을 메탄올 250ml에 적하하여 폴리머를 재결정하여 정제하고, 60℃에서 12시간 진공건조하여, 목적으로 하는 화합물 VCz-co- $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$ 을 1.11g 얻었다. 표 7에 수율, GPC측정 결과 및 ICP원소분석에 의해 측정된 Ir 착체함량을 나타낸다.

<1091>

실시예 68-70

<1092>

[1-(StMe)-acac]대신에 실시예 64-66에서 제조한 중합성 화합물을 각각 사용한 것 이외는 실시예 67과 동일한 방법으로 코폴리머를 합성하였다. 표 7에 수율, GPC측정 결과 및 ICP원소분석에 의해 측정된 Ir착체함량을 나타낸다.

표 7

<1093>

실시예	폴리머	회수율 (%)	GPC측정			Ir 착체함량 (mol%)
			Mn	Mw	Mw/Mn	
67	VCz-co- $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{StMe})-\text{acac}]$	71	4500	10800	2.40	0.59
68	VCz-co- $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{MA-Ph-Me})-\text{acac}]$	73	4300	10700	2.52	0.81
69	VCz-co- $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-(\text{MOI-Ph-Me})-\text{acac}]$	58	4300	10900	2.55	0.89
70	VCz-co- $\text{Ir}(\text{btp})_2[1-\text{MOI-acac}]$	72	4400	11800	2.66	0.61

<1094>

Mn: 수평균분자량

<1095>

Mw: 중량평균분자량

<1096>

실시예 71-74: 유기발광소자의 제조 및 평가

<1097>

표 8에 나타난 발광재료를 사용한 것 이외는 실시예 57-62과 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하고, 그 휘도를 측정하였다.

<1098>

그 결과, 표 8에 나타내었듯이, 발광개시전압 및 20V에서의 초기휘도를 얻었다(각 발광재료의 소자 4개의 평균).

표 8

<1099>

실시예	발광재료		발광개시전압 (V)	20V에서의 초기휘도 (cd/m ²)
	폴리머	실시예		
71	VCz-co-Ir(btp) ₂ [1-(StMe)-acac]	70	9	420
72	VCz-co-Ir(btp) ₂ [1-(MA-Ph-Me)-acac]	71	9	400
73	VCz-co-Ir(btp) ₂ [1-(MOI-Ph-Me)-acac]	72	9	360
74	VCz-co-Ir(btp) ₂ [1-MOI-acac]	73	9	390

<1100>

실시예 75 : 중합성 화합물 비스(2-(4-메타크릴로일옥시페닐)피리디네이토)(아세틸아세토네이토)이리듐(III)(이하, Ir(4-MA-PPy)₂(acac)로 약칭함)의 합성

<1101>

(1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 이리듐의 이핵성 착체인 디(μ-클로로)테트라키스(2-(4-히드록시페닐)피리딘)다이리듐(III)(이하, [Ir(4-HO-PPy)₂Cl]₂으로 약칭함)를 합성하였다.

<1102>

즉, 실시예 27(1) 및 (2)와 동일한 방법으로 제조한 4-HO-PPy 0.86g(5.0mmol)과 헥사클로로이리듐산나트륨(III) 수화물 1.00g을 2-에톡시에탄올:물=3:1(부피비)의 혼합용제 40ml에 용해시키고, 얻어진 용액에 30분간 아르곤 가스를 주입하였다. 그 후, 그 용액을 6시간 환류교반하였다. 그 다음, 용제를 증류제거하고, 잔존하는 고형분을 증류수, 클로로포름으로 세정한 후, 5시간 진공건조하여, 황색 분말의 [Ir(4-HO-PPy)₂Cl]₂ 0.63g을 얻었다. 수율은 74%였다. C, H 및 N의 원소분석, ¹H-NMR로 확인하였다.

<1103>

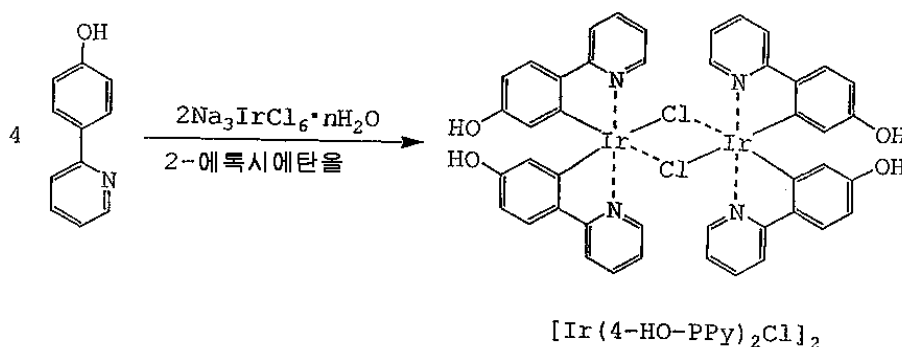
¹H-NMR(DMSO-d₆, ppm): δ 9.66(d, 2H, J=5.9Hz), 9.38(d, 2H, J=5.7Hz), 8.0-7.9(m, 8H), 7.61(d, 2H, J=8.1Hz), 7.54(d, 2H, J=8.4Hz), 7.38(dd, 2H, J=6.2, 6.2Hz), 7.26(dd, 2H, J=5.7, 5.7Hz), 6.33(dd, 2H, J=8.6, 2.4Hz), 6.28(dd, 2H, J=8.4, 2.4Hz), 5.67(d, 2H, J=2.2Hz), 5.12(d, 2H, J=2.4Hz)

<1104>

원소분석 Calcd: C 46.52, H 2.84, N 4.93

<1105>

Found: C 46.66, H 2.89, N 4.90



<1106>

<1107>

(2) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 비스(2-(4-히드록시페닐)피리디네이토)(아세틸아세토네이토)이리듐(III)(이하, Ir(4-HO-PPy)₂(acac)으로 약칭함)을 합성하였다.

<1108>

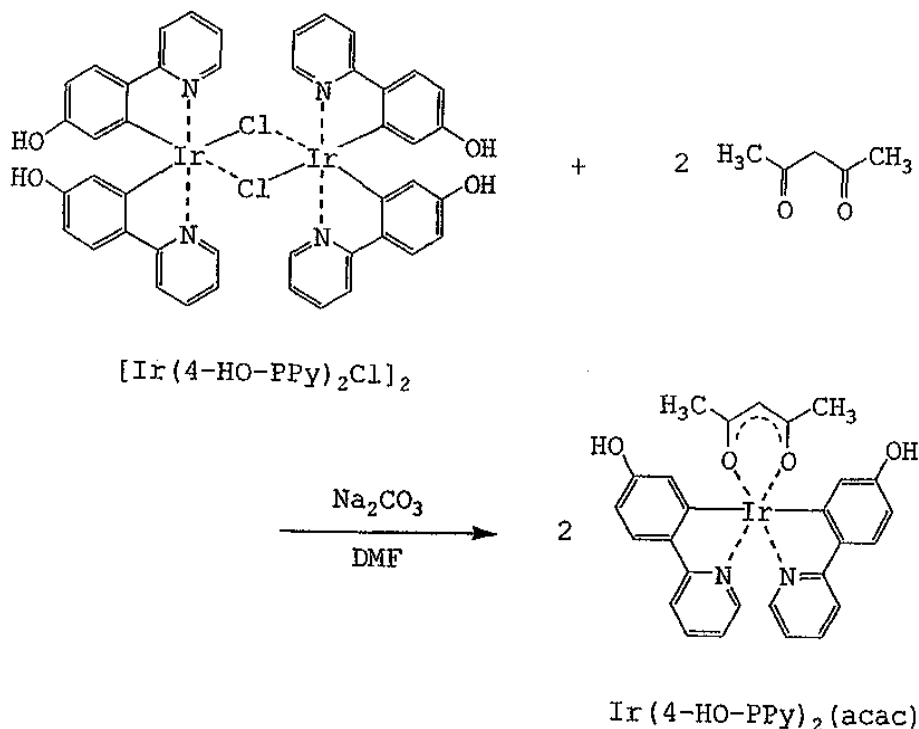
즉, [Ir(4-HO-PPy)₂Cl]₂ 227.2g(0.2mmol)과 탄산나트륨 212.0g(2.0mmol)에 건조 N,N-디메틸포름아미드(이하, DMF라고 약칭함) 20ml과 2,4-펜탄디온 60.0mg(0.6mmol)을 아르곤 기류 하에서 가하고, 그 혼합물을 80℃에서 2시간 교반하였다. 물 50ml를 가한 후, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하고, 포화 식염수, 증류수로 세정하였다. 유기층을 마그네슘 술페이트로 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=5:95(부피비))로 농축정제하였다. 생성물을 헥산/아세톤으로 재결정함으로써 더 정제를 행하여, 황색 결정의 Ir(4-HO-PPy)₂(acac)을 152.0mg 얻었다. 수율은 60%였다. C, H 및 N의 원소분석, ¹H-NMR로 확

인하였다.

<1109> $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}): \delta 8.35(\text{d}, 2\text{H}, \text{J}=5.7\text{Hz}), 7.7-7.6(\text{m}, 4\text{H}), 7.41(\text{d}, 2\text{H}, \text{J}=10.6\text{Hz}), 7.04(\text{ddd}, 2\text{H}, \text{J}=5.8, 5.8, 2.4\text{Hz}), 6.33(\text{dd}, 2\text{H}, \text{J}=8.4, 2.4\text{Hz}), 5.70(\text{d}, 2\text{H}, \text{J}=2.7\text{Hz}), 5.24(\text{s}, 1\text{H}), 1.78(\text{s}, 6\text{H})$

<1110> 원소분석 Calcd: C 51.34, H 3.67, N 4.43

<1111> Found: C 51.31, H 3.76, N 4.40



<1112>

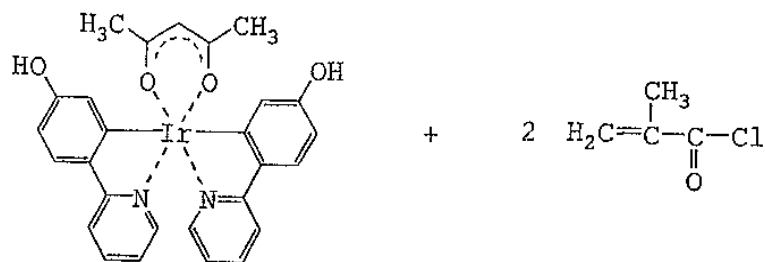
<1113> (3) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, $\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 를 합성하였다.

<1114> 즉, 건조 THF 10ml에 $\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2(\text{acac})$ 63.2mg(0.1mmol)과 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(이하, BHT로 약칭함) 0.1mg을 아르곤 기류 하에서 용해시켰다. 이 용액에 트리에틸아민 81.0mg(0.8mmol)과 메타크릴로일 클로라이드 41.8mg(0.4mmol)을 가하고, 그 혼합물을 실온에서 2시간 교반하였다. 이 반응혼합물에 물 100ml를 가하고, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 추출물을 포화 식염수, 증류수로 세정하였다. 유기층을 마그네슘 술페이트로 건조시키고, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=2:98(부피비))로 농축정제하였다. 그 생성물을 헥산/클로로포름으로 재결정하여, 황색 결정의 $\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 65.3mg을 얻었다. 수율은 85%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

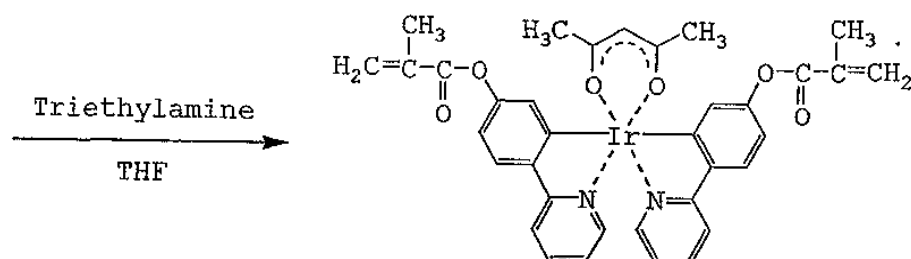
<1115> $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6, \text{ppm}): \delta 8.38(\text{d}, 2\text{H}, \text{J}=5.7\text{Hz}), 8.15(\text{d}, 2\text{H}, \text{J}=8.6\text{Hz}), 7.95(\text{m}, 2\text{H}), 7.78(\text{d}, 2\text{H}, \text{J}=8.9\text{Hz}), 7.39(\text{m}, 2\text{H}), 6.61(\text{dd}, 2\text{H}, \text{J}=8.4, 2.4\text{Hz}), 6.09(\text{s}, 2\text{H}), 5.76(\text{s}, 2\text{H}), 5.71(\text{d}, 2\text{H}, \text{J}=2.4\text{Hz}), 5.27(\text{s}, 1\text{H}), 1.86(\text{s}, 3\text{H}), 1.73(\text{s}, 3\text{H})$

<1116> 원소분석 Calcd: C 54.75, H 4.07, N 3.65

<1117> Found: C 54.68, H 4.13, N 3.61



$\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2(\text{acac})$



$\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2(\text{acac})$

<1118>

<1119>

실시예 76 : 중합성 화합물 비스(2-(4-((2-메타크릴로일옥시)에틸카르바모일옥시)페닐)피리디네이토)(아세틸아세토네이토)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(4\text{-MOI-PPy})_2(\text{acac})$ 로 약칭함)의 합성

<1120>

하기 반응스킴에 나타내었듯이, $\text{Ir}(4\text{-MOI-PPy})_2(\text{acac})$ 를 합성하였다.

<1121>

즉, 건조 THF 10ml에 실시예 75에 있어서의 중간체로서 $\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2(\text{acac})$ 63.2mg(0.1mmol), BHT 0.2mg 및 디부틸주석(IV) 디라우레이트(이하, DBTL으로 약칭함) 1.3mg을 아르곤 기류 하에서 용해시켰다. 이 용액에 2-메타크릴로일옥시에틸 이소시아네이트(상품명 "Karensz MOI", Showa Denko K. K. 제품, 이하 "MOI"라고 하는 경우도 있음) 62.0mg(0.4mmol)를 더 가하고, 그 혼합물을 50℃에서 1시간 반응시켰다. 이 반응혼합물에 물 50ml를 가한 후, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 추출물을 포화 식염수, 증류수로 세정하였다. 유기층을 마그네슘 술페이트로 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=5:95(부피비))로 농축정제하였다. 정제된 생성물을 헥산/클로로포름으로 재결정하여, 황색 결정의 $\text{Ir}(4\text{-MOI-PPy})_2(\text{acac})$ 을 73.5mg 얻었다. 수율은 78%였다. C, H 및 N의 원소분석 및 $^1\text{H-NMR}$ 으로 확인하였다.

<1122>

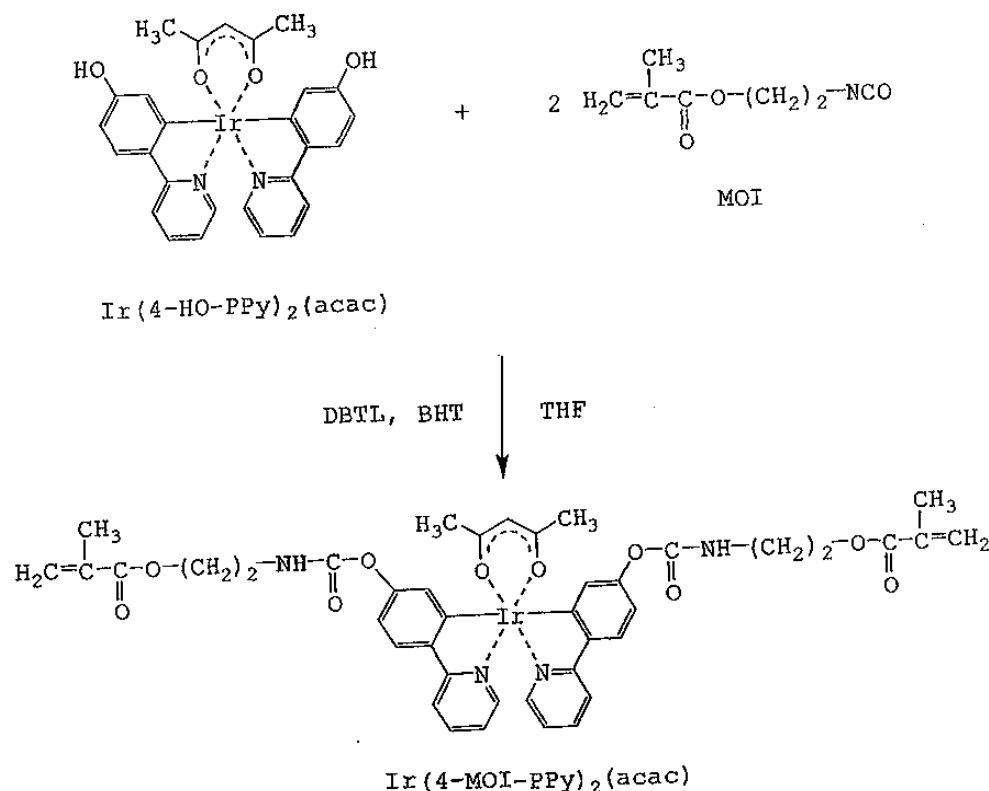
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 8.37(d, 2H, $J=5.9\text{Hz}$), 8.1(d, 2H, $J=7.8\text{Hz}$), 7.93(dd, 2H, $J=8.0$, 8.0Hz), 7.70(d, 2H, $J=8.6\text{Hz}$), 7.64(t, 2H), 7.4(dd, 2H, $J=6.3$, 6.3Hz), 6.56(dd, 2H, $J=8.2$, 2.3Hz), 6.02(s, 2H), 5.7-5.6(m, 4H), 5.26(s, 1H), 4.06(t, 4H, $J=5.4\text{Hz}$), 3.3(m, 4H, H_2O 와 오버랩됨), 1.85(s, 6H), 1.73(s, 6H)

<1123>

원소분석 Calcd: C 52.28, H 4.39, N 5.95

<1124>

Found: C 52.22, H 4.47, N 5.86



<1125>

<1126> 실시예 77 : 중합성 화합물 비스(2-(4-(4-비닐벤질옥시)페닐)피리디네이트)(아세틸아세토네이트)이리듐(III)(이하, $\text{Ir}(4\text{-ST-PPy})_2(\text{acac})$)으로 약칭함)의 합성

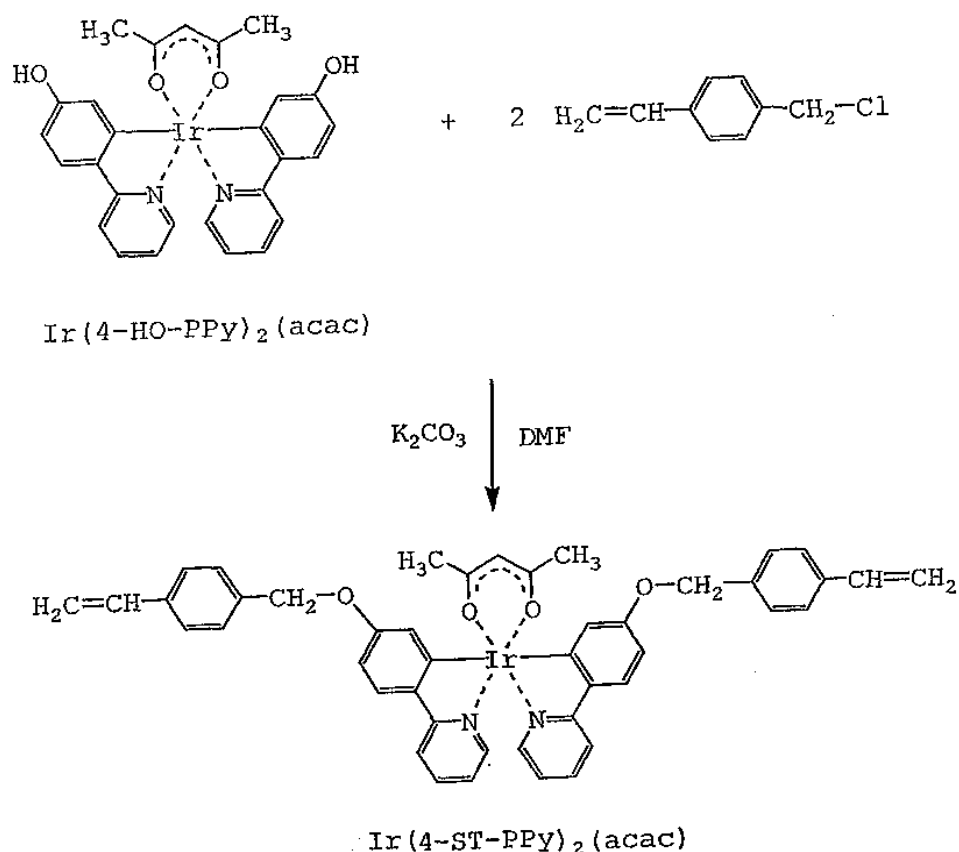
<1127> 하기 반응스킴에 나타내었듯이, $\text{Ir}(4\text{-ST-PPy})_2(\text{acac})$ 을 합성하였다.

<1128> 즉, 건조 DMF 10ml에 실시예 75에 있어서의 중간체로서 $\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2(\text{acac})$ 63.2mg(0.1mmol), BHT 0.2mg 및 탄산칼륨 138.2mg(1.0mmol)을 아르곤 기류 하에서 용해시켰다. 이 용액에 4-비닐벤질 클로라이드 61.0mg(0.4mmol)를 가하고, 그 혼합물을 80℃에서 6시간 반응시켰다. 이 반응혼합물에 물 50ml를 가한 후, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 추출물을 포화 식염수, 증류수로 세정하였다. 유기층을 마그네슘 술페이트로 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=5:95(부피비))로 농축정제하였다. 정제된 생성물을 헥산/클로로포름으로 재결정하여, 황색 결정의 $\text{Ir}(4\text{-ST-PPy})_2(\text{acac})$ 을 62.2mg 얻었다. 수율은 72%였다. C, H 및 N의 원소분석 및 $^1\text{H-NMR}$ 으로 확인하였다.

<1129> $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 8.37(d, 2H, $J=5.9\text{Hz}$), 8.13(d, 2H, $J=8.4\text{Hz}$), 8.0- 7.9(m, 2H), 7.75(d, 2H, $J=8.9\text{Hz}$), 7.5- 7.3(m, 10H), 6.73(m, 2H), 6.59(dd, 2H, $J=8.2, 2.4\text{Hz}$), 5.88(d, 2H, $J=17.8\text{Hz}$), 5.73(d, 2H, $J=2.4\text{Hz}$), 5.3-5.2(m, 7H), 1.78(s, 3H)

<1130> 원소분석 Calcd: C 62.55, H 4.55, N 3.24

<1131> Found: C 62.58, H 4.65, N 3.20



<1132>

<1133>

실시예 78 : 중합성 화합물 $\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 의 제2 합성방법

<1134>

(1) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, 2-(4-메타크릴로일옥시페닐)피리딘(이하, 4-MA-PPy로 약칭함)을 합성하였다.

<1135>

즉, 건조 디클로로메탄 20ml에 실시예 75에 있어서의 중간체로서 4-HO-PPy 3.42g(20.0mmol)을 아르곤 기류 하에서 용해시켰다. 이 용액에 트리에틸아민 6.07g(60.0mmol)을 가하고, 그 혼합물에 메타크릴로일 클로라이드 3.14g(30.0mmol)을 적하한 후, 얻어진 혼합물을 실온에서 2시간 교반하였다. 이 반응혼합물에 물 100ml를 가하고, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하였다. 추출물을 포화 식염수, 물로 세정하였다. 유기층을 마그네슘 술파이트로 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 클로로포름)로 농축정제하였다. 정제된 생성물을 헥산/클로로포름으로 재결정하여, 무색 결정의 4-MA-PPy 4.16g을 얻었다. 수율은 87%였다. C, H 및 N의 원소분석, ^1H -NMR로 확인하였다.

<1136>

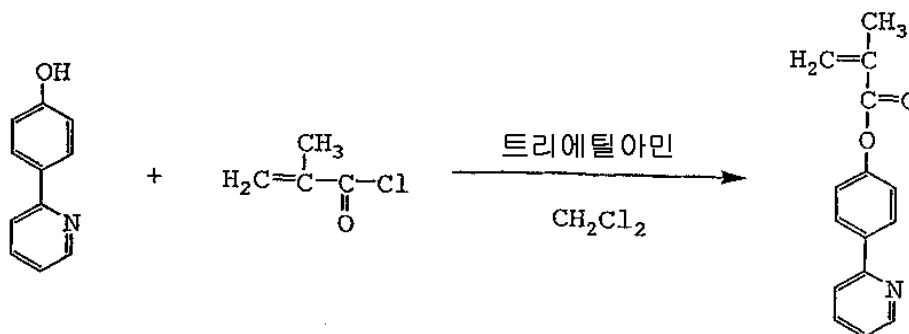
^1H -NMR(CDCl_3 , ppm): δ 8.63(d, 1H, $J=4.9\text{Hz}$), 7.98(d, 2H, $J=8.6\text{Hz}$), 7.5-7.6(m, 2H), 7.2-7.1(m, 3H), 6.01(s, 1H), 5.53(s, 1H), 1.83(s, 3H)

<1137>

원소분석 Calcd: C 75.30, H 5.48, N 5.85

<1138>

Found: C 75.26, H 5.53, N 5.79



<1139>

<1140>

(2) 하기 반응스킴에 나타내듯이, 이리듐의 이핵성 착체인 디(μ -클로로)테트라키스(2-(4-메타크릴로일옥시페닐)피리딘)다이리듐(III)(이하, $[\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2\text{Cl}]_2$ 으로 약칭함)를 합성하였다.

<1141>

즉, 4-MA-PPy 1.20g(5.0mmol)과 헥사클로로이리듐산나트륨(III) 수화물 1.00g을 2-에톡시에탄올:물=3:1(부피비)의 혼합용제 40ml에 용해시키고, 얻어진 용액에 30분간 아르곤 가스를 주입하였다. 그 후, 이 용액을 6시간 환류교반하였다. 생성된 침전물을 여과수집하여 에탄올, 소량의 아세톤으로 세정한 후, 5시간 진공건조하여, 황색 분말의 $[\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2\text{Cl}]_2$ 0.87g을 얻었다. 수율은 82%였다. C, H 및 N의 원소 분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였다.

<1142>

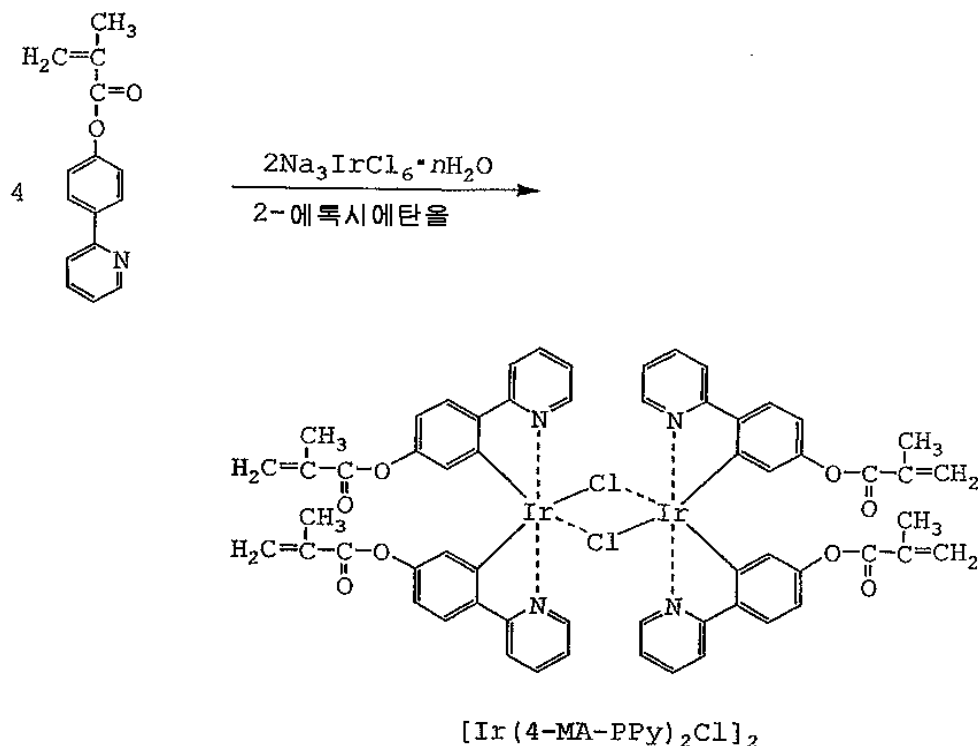
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 9.64(d, 2H, $J=5.7\text{Hz}$), 9.37(d, 2H, $J=5.7\text{Hz}$), 8.2-8.1(m, 4H), 7.75(m, 4H), 7.6-7.5(m, 8H), 6.56(m, 4H), 5.87(d, 2H, $J=2.4\text{Hz}$), 5.38(d, 2H, $J=2.4\text{Hz}$), 6.09(s, 2H), 6.03(s, 2H), 5.79(s, 2H), 5.74(s, 2H), 1.89(s, 6H), 1.87(s, 6H)

<1143>

원소분석 Calcd: C 51.17, H 3.44, N 3.98

<1144>

Found: C 51.13, H 3.51, N 3.97



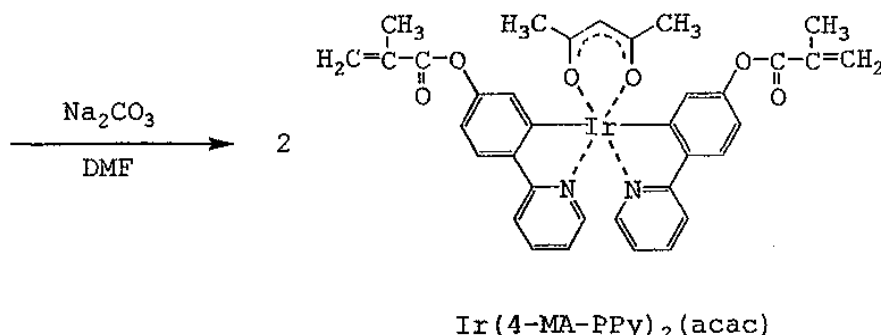
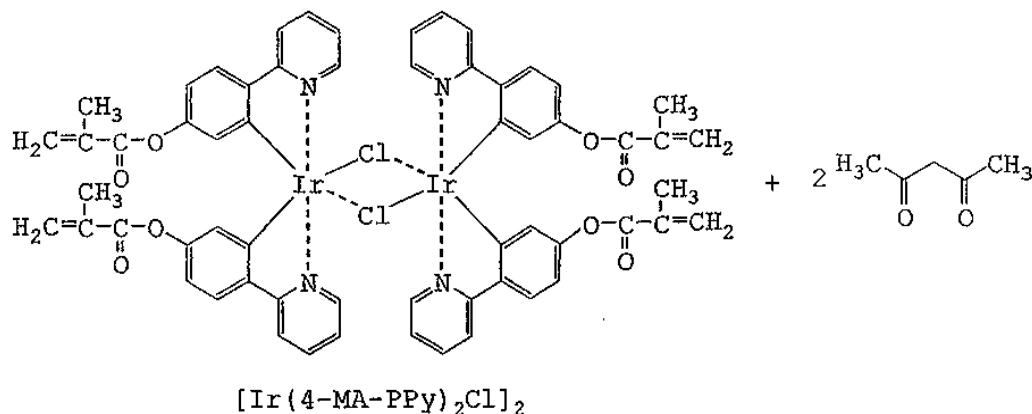
<1145>

<1146>

(3) 하기 반응스킴에 나타내었듯이, $\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 을 합성하였다.

<1147>

즉, $[\text{Ir}(\text{4-MA-PPy})_2\text{Cl}]_2$ 281.7mg(0.2mmol)과 탄산나트륨 212.0mg(2.0mmol)에 건조 DMF 20ml 및 2,4-펜탄디온 60.0mg(0.6mmol)을 가하였다. 그 혼합물을 80℃에서 2시간 교반하였다. 이 반응혼합물에 물 100ml를 가한 후, 반응혼합물을 클로로포름으로 추출하고, 그 추출물을 포화 식염수, 증류수로 세정하였다. 유기층을 마그네슘 술페이트로 건조시킨 후, 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 메탄올:클로로포름=2:98(부피비))로 농축정제하였다. 정제된 생성물을 헥산/클로로포름으로 재결정하여, 황색결정의 $\text{Ir}(\text{4-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 를 221.1mg을 얻었다. 수율은 72%였다. C, H 및 N의 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였으며, 이것은 실시예 75에서 합성한 화합물과 동일하였다.



<1148>

<1149>

실시예 79 : N-비닐카르바졸/ $\text{Ir}(\text{4-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 코폴리머(이하, VCz-co- $\text{Ir}(\text{4-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 로 약칭함)의 합성

<1150>

발광기능을 갖는 단위로서 $\text{Ir}(\text{4-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 및 흡수능기능을 갖는 단위로서 N-비닐카르바졸을 함유하는 발광재료로서 N-비닐카르바졸/ $\text{Ir}(\text{4-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 코폴리머를 합성하였다.

<1151>

N-비닐카르바졸 966mg(5.0mmol), $\text{Ir}(\text{4-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 38.4(0.05mmol) 및 AIBN 8.2mg(0.05mmol)을 건조 톨루엔 25ml에 용해시키고, 얻어진 용액에 1시간 동안 아르곤 가스를 주입하였다. 이 용액을 80℃까지 승온시켜 중합반응을 개시하고, 그 반응혼합물을 그대로 8시간 교반하였다. 냉각 후, 반응혼합물을 메탄올 250ml에 적하하여 폴리머를 침전시켜 여과회수하였다. 또한, 회수된 폴리머를 클로로포름 25ml에 용해시켰다. 이 용액을 메탄올 250ml에 적하하여 폴리머를 재결정하여 정제하고, 60℃에서 12시간 진공건조하여, 목적으로 하는 화합물 VCz-co- $\text{Ir}(\text{4-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 을 755mg 얻었다. 표 9에 수율, GPC측정 결과 및 ICP원소분석에 의해 측정된 Ir착체함량을 나타낸다. $\text{Ir}(\text{4-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 은 이관능 모노머이지만, N-비닐카르바졸과 비교해서 매우 소량이기 때문에 가교도가 낮아서, 불용물이 생성되지 않는다.

<1152>

실시예 80~81

<1153>

$\text{Ir}(\text{4-MA-PPy})_2(\text{acac})$ 대신에 실시예 76~77에서 제조한 당량물의 중합성 화합물을 각각 사용한 것 이외는 실시예 79와 동일한 방법으로 코폴리머를 합성하였다. 표 9에 수율, GPC측정 결과 및 ICP원소분석에 의해 측정된 Ir착체함량을 나타낸다.

표 9

<1154>

실시예	폴리머	회수율 (%)	GPC측정			Ir 착체함량 (mol%)
			Mn	Mw	Mw/Mn	
79	VCz-co-Ir(4-MA-PPy) ₂ (acac)	75	7100	29100	4.10	1.09
80	VCz-co-Ir(4-MOI-PPy) ₂ (acac)	72	6500	28300	4.35	1.07
81	VCz-co-Ir(4-ST-PPy) ₂ (acac)	77	6600	30600	4.64	1.06

<1155>

Mn: 수평균분자량

<1156>

Mw: 중량평균분자량

<1157>

실시예 82~84: 유기발광소자의 제조 및 평가

<1158>

표 10에 나타난 발광재료를 사용한 것 이외는 실시예 57~62와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하여, 그 휘도를 측정하였다.

<1159>

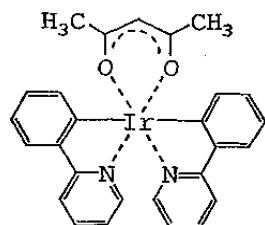
그 결과, 발광개시전압, 15V에서의 초기휘도 및 전압을 15V로 고정하여 240시간 연속발광시킨 후의 휘도를 표 10에 나타난 바와 같이 얻었다(각 발광재료의 소자 4개의 평균).

<1160>

비교예 4

<1161>

홀수송재료로서 폴리(N-비닐카르바졸)(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 제품) 19.5mg, 발광재료로서 공지의 방법(S. Lamansky, et al. Inorganic Chemistry, 40, 1704 (2001))에 의해 합성한 하기 일반식으로 표시되는 화합물 1.5mg 및 2-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD)(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 제품) 9.0mg을 클로로포름(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제품, 특급) 2970mg에 용해시키고, 얻어진 용액을 구멍크기 0.2 μ m의 필터를 통해 여과시켜, 도포용액을 제조한 것 이외는 실시예 82~84와 동일한 방법으로 유기발광소자를 제조하여 소자의 휘도를 측정하였다. 그 결과, 발광개시전압, 15V에서의 초기휘도 및 전압을 15V로 고정하여 240시간 연속발광시킨 후의 휘도를 표 10에 나타난 바와 같이 얻었다(각 발광재료의 소자 4개의 평균).



<1162>

표 10

<1163>

실시예	발광개시전압 (V)	15V 휘도(cd/m ²)	
		초기	200시간 후
85	7	370	330
86	7	330	290
87	7	410	350
비교예 4	7	360	120

산업상 이용 가능성

<1164>

본 발명의 폴리머 발광재료를 사용함으로써, 여기 삼중항 상태에서의 에너지를 효율적으로 발광으로 변환할 수 있어, 고휘도이고 내구성이 높은 유기발광소자를 제공할 수 있다.

<1165> 더욱이, 중합성 발광 화합물을 막으로 형성함으로써 얻어진 비가교성 및/또는 가교성 폴리머 발광재료를 사용함으로써, 가공성이 우수한 유기발광소자를 제공할 수 있다.

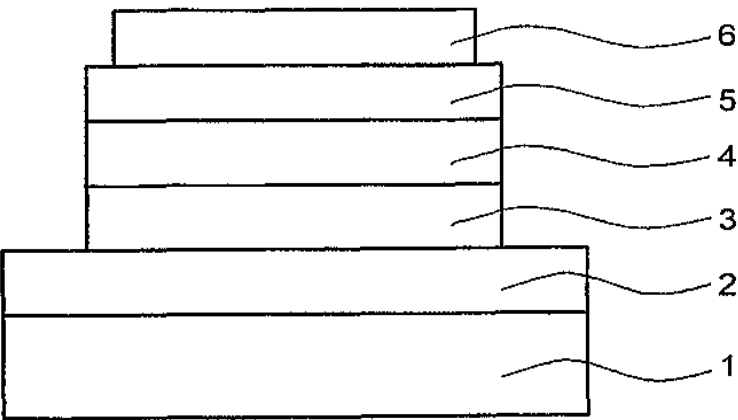
<1166> 일반식(C-1), (D-1), (E-1), (F-1) 또는 (G-1)의 중합성 화합물로부터 이리듐 착체부분을 함유하는 신규한 폴리머를 얻을 수 있다. 이러한 폴리머를 유기발광소자의 발광재료로서 사용함으로써, 여기 삼중항 상태에서부터 효율적으로 발광하고, 안정성이 우수하며, 대면적을 갖도록 설계할 수 있어 양산에 적합한 유기발광소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<645> 도 1은 본 발명의 유기발광소자의 일례를 나타내는 단면도이다.

도면

도면1



专利名称(译)	发光材料和有机发光器件		
公开(公告)号	KR100925409B1	公开(公告)日	2009-11-06
申请号	KR1020037016625	申请日	2002-06-20
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工有限公司		
[标]发明人	TAKEUCHI MASATAKA 다케우치 마사타카 NAIJO SHUICHI ITO NAOKO 이토나오코 SHIRANE KORO 시라네고로 IGARASHI TAKESHI 이가라시다케시 TAKAHASHI YOSHIKI 다카하시요시아키 KAMACHI MOTOAKI 가마치모토아키		
发明人	다케우치 마사타카 나이조슈이치 이토나오코 시라네고로 이가라시다케시 다카하시요시아키 가마치모토아키		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/004 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 C08G61/02 C08G2261/1526 C09K2211/1029 C09K2211/185 Y10S428/917		
代理人(译)	床9 Hayounguk		
优先权	2001186120 2001-06-20 JP 2001188183 2001-06-21 JP 2001241647 2001-08-09 JP 2001263525 2001-08-31 JP 2001306282 2001-10-02 JP 2001345136 2001-11-09 JP 2001350076 2001-11-15 JP 2001369529 2001-12-04 JP 2002080456 2002-03-22 JP 2002090590 2002-03-28 JP		
其他公开文献	KR1020040014568A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

一种聚合物发光材料，其中所述材料具有基于从激发三重态到基态的转变或通过激发三重态转变为电子能级的基态的发光机制，并且所述材料包括非离子光发射部分，其构成聚合物的一部分或与聚合物结合。聚合物发光材料表现出高于5%的高发光效率，这是荧光的外量子效率的限制，并且可以设计成具有大面积，因此适合于有机发光器件的大规模生产。©KIPO和WIPO 2007

