



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(11) 공개번호

10-2007-0074095

(43) 공개일자

2007년07월12일

(21) 출원번호 10-2006-0001822

(22) 출원일자 2006년01월06일

심사청구일자 2006년01월06일

(71) 출원인

한양대학교 산학협력단
서울 성동구 행당동 17번지
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자

서동학
경기도 성남시 분당구 정자동 198 정든마을 우성아파트 609동 1601호
임진수
서울 송파구 가락동 가락아파트 90동 404호
김지호
서울 강남구 논현2동 경복아파트 B동 808호
최순현
전남 순천시 남정동 554-15 (23/4)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

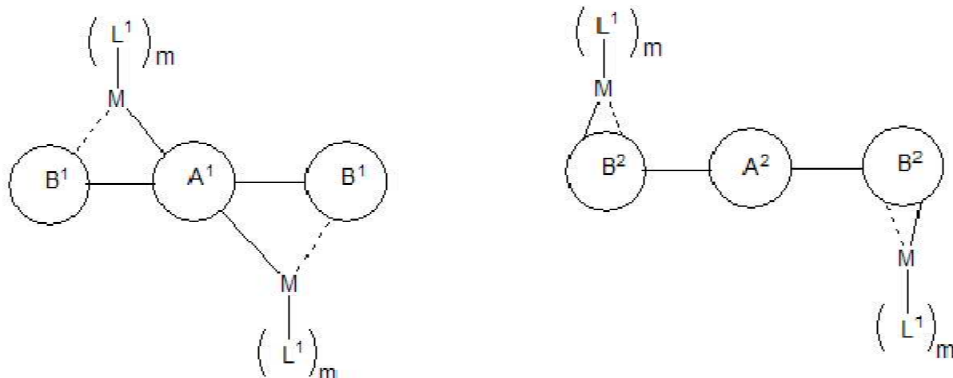
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 금속 화합물 및 이를 포함하는 유기 전계 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1 과 화학식 6 으로 표시되며 발광특성을 갖는 이핵성 전이금속화합물 및 이를 포함하는 유기전계 발광소자에 관한 것이다.

화학식 1 화학식 6



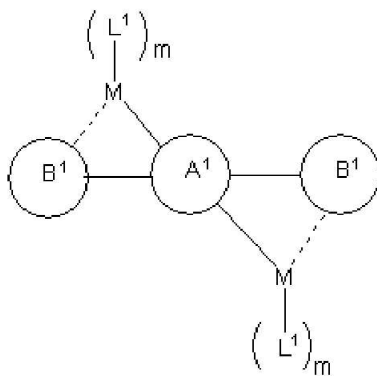
상기 화학식 1과 화학식 6에서 M 은 Ir, Pt, Rh, Re, Os 등이며, m은 2 이다. 단, M이 Pt 일 경우 m은 1 이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1 표시되며 발광 특성을 갖는 이핵성 전이금속화합물:

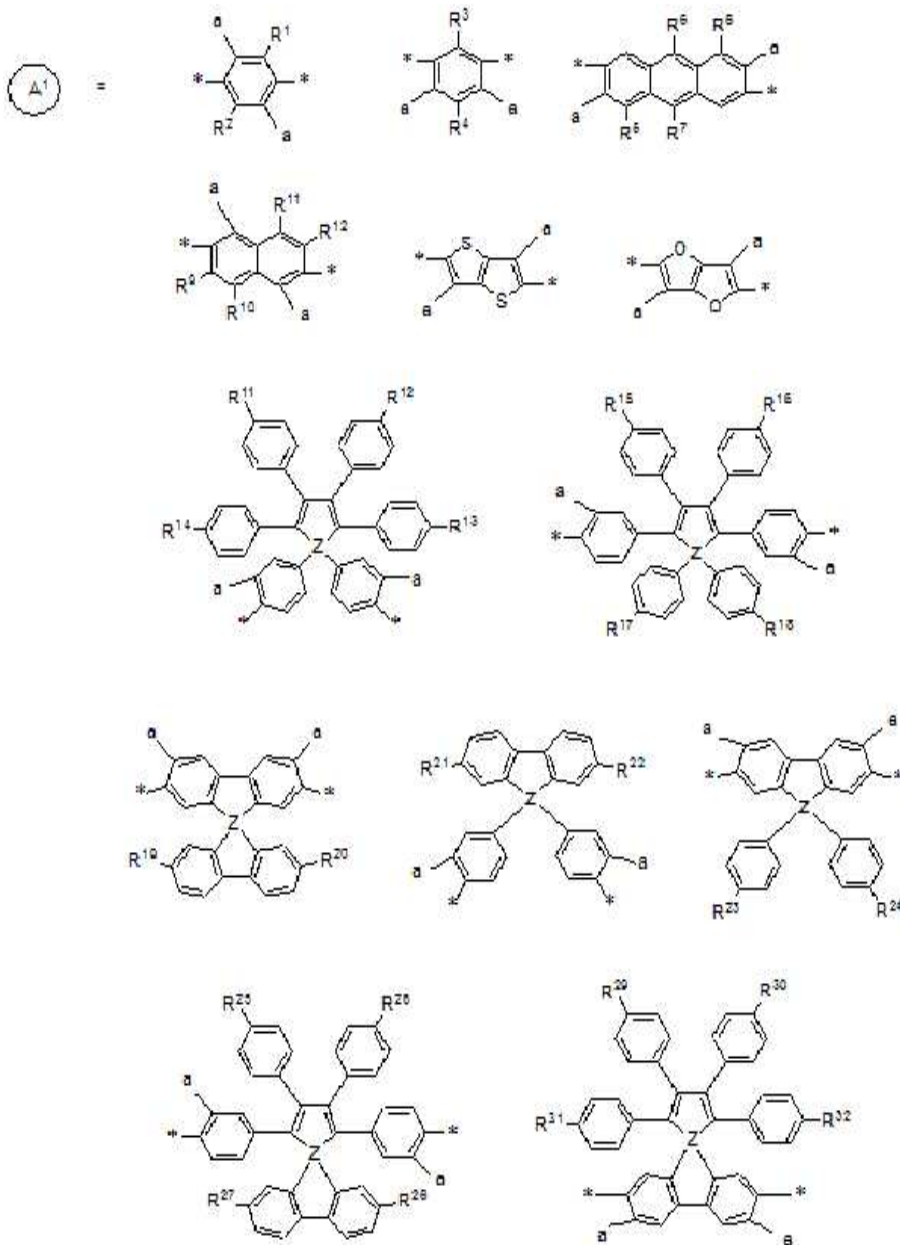
화학식 1



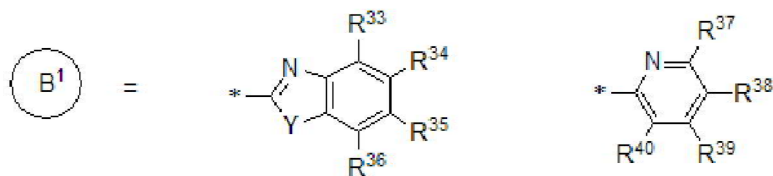
상기 화학식 1에서 M 은 Ir, Pt, Rh, Re, Os 등이며, m은 2 이다. 단, M이 Pt 일 경우 m은 1 이다.

상기 화학식 1에서 A¹ 과 B¹은 하기 화학식 2와 3 으로 표현된다.

화학식 2



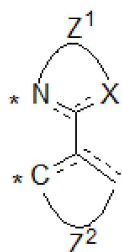
화학식 3



상기 화학식 2에서 A^1 은 * 표시된부분이 화학식 3의 B^1 과 공유결합으로 연결되고, 전이 금속 M은 A^1 의 a 표시된 부분과의 공유결합과 화학식 3의 B^1 의 N 원자와의 배위 결합을 통해 착화합물을 이룬다. 화학식 2의 Z는 C, Si 이고, 화학식 2와 3에서 $R^1 \sim R^{32}$, R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{38} , R^{39} , R^{40} 는 수소, 탄소수 1~20의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 할로젠기, 하나이상의 할로젠원자를 함유하는 선형 또는 가지형 치환기; 하나이상의 헤테로 원자를 함유하고 있는 선형 또는 가지형 치환기; 카보닐기; 바이닐기; 아세틸레닐기 등이며, 고리를 이루는 형태를 포함하며, 서로 같거나 다르다. 화학식 3의 R^{33} , R^{37} 은 수소, 방향족 고리 치환체를 제외한 탄소수 1~20의 알킬, 사이클로알킬, 할로젠기, 하나이상의 할로젠원자를 함유하는 선형 또는 가지형 치환기; 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하고 있는 선형 또는 가지형 치환기 등이다.

상기 화학식 1 에서 L^1 은 하기 화학식 4 로 표현된다.

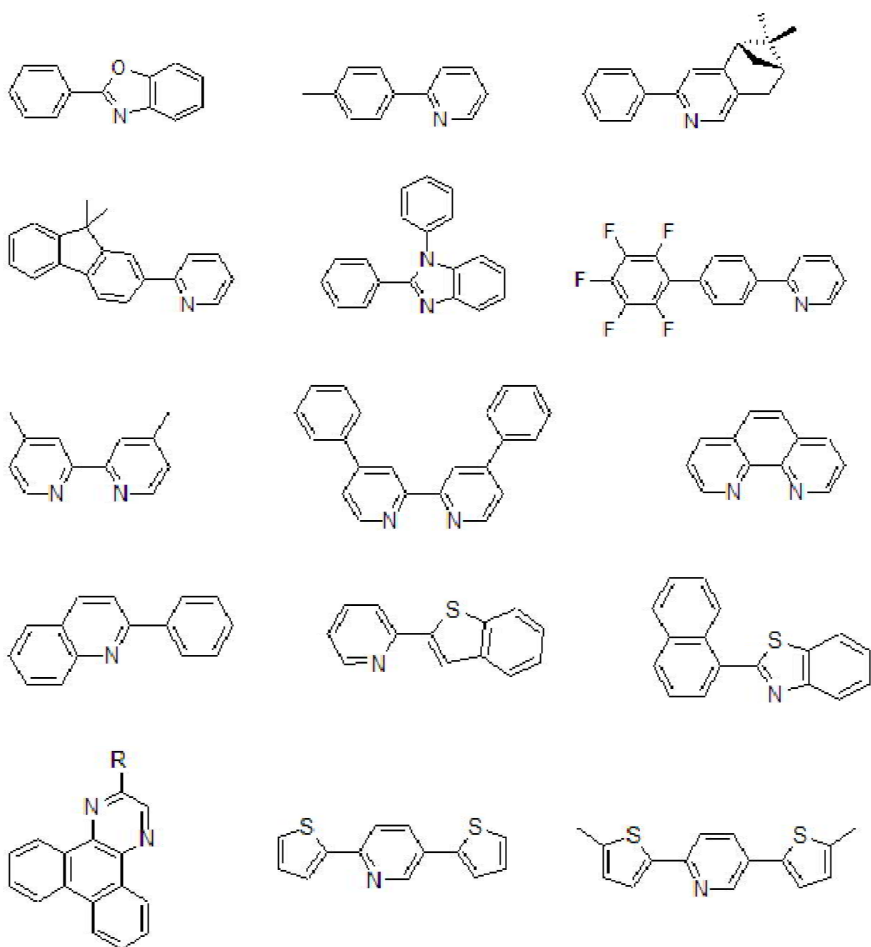
화학식 4

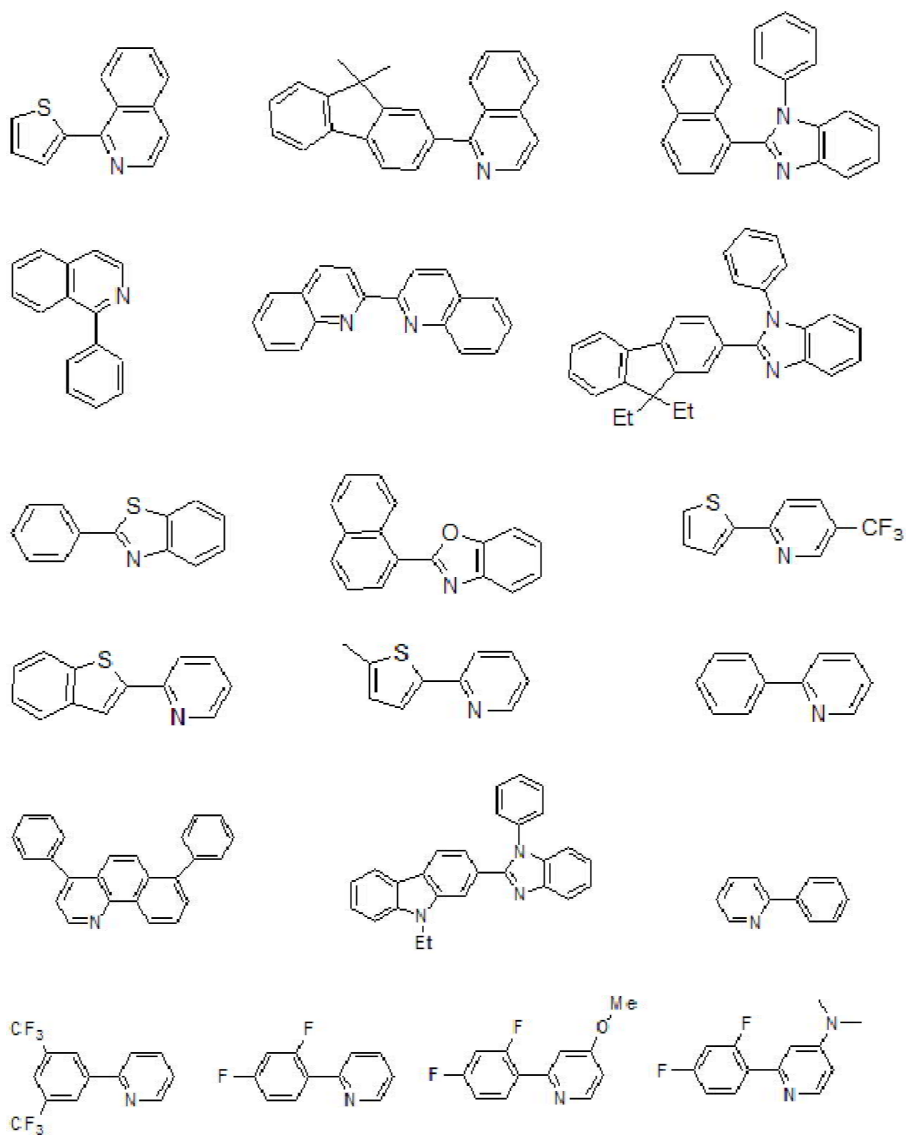


L^1 은 상기 화학식 4 에서 * 로 표시되는 C와 공유결합, N과의 배위결합 자리를 갖는 독립적인 리간드로서 전이금속 M 과 착화합물을 형성한다. X는 N, O, S, P 등의 헤테로 원자를 나타내며, Z^1, Z^2 는 탄소수 4내지 7의 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환을 형성하는데 필요한 원자군을 나타낸다.

대표적인 예는 하기 화학식 5 로 나타낸다.

화학식 5

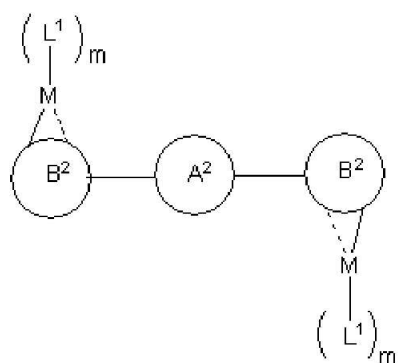




청구항 2.

하기 화학식 6 으로 표시되는 발광특성을 갖는 이핵성 전이금속화합물:

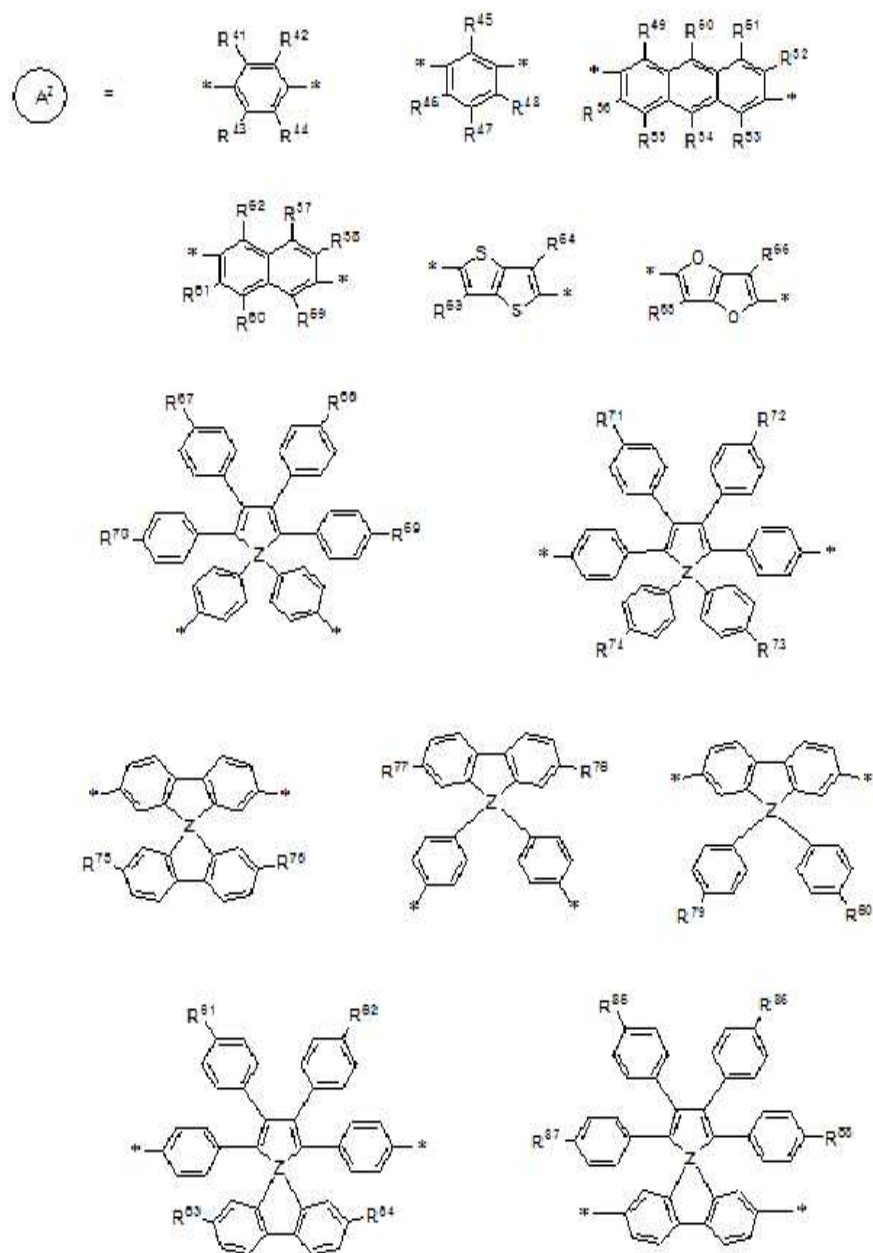
화학식 6



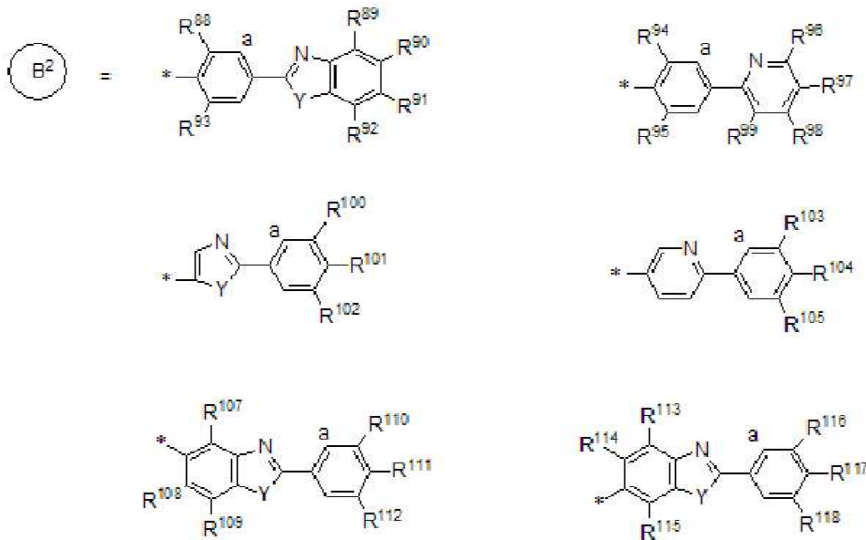
상기 화학식 6에서 M 은 Ir, Pt, Rh, Re, Os 등이며, m은 2 이다. 단, M이 Pt 일 경우 m은 1 이다.

상기 화학식 6에서 A^2 , B^2 는 하기 화학식 7과 화학식 8로 표현된다.

화학식 7



화학식 8



상기 화학식 7 에서 A^2 은 * 표시 된 부분은 상기 화학식 8의 B^2 과 공유결합으로 연결되고, 전이 금속 M 은 화학식 8의 B^2 의 a로 표시 된 부분과의 공유결합, B^2 의 N 과의 배위 결합을 통해 착화합물을 이룬다. Z 는 C, Si이고, $R^{41} \sim R^{88}$, $R^{90} \sim R^{95}$, $R^{97} \sim R^{106}$, $R^{108} \sim R^{112}$, $R^{114} \sim R^{118}$ 은 수소, 탄소수 1~20의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 할로젠기, 하나이상의 할로젠원자를 함유하는 선형 또는 가지형 치환기; 하나이상의 헤테로 원자를 함유하고 있는 선형 또는 가지형 치환기; 카보닐기; 바이닐기; 아세틸레닐기 등이며, 고리를 이루는 형태를 포함하며, 서로 같거나 다르다. 상기 화학식 8의 R^{89} , R^{96} , R^{107} , R^{113} 은 수소, 방향족 고리 치환체를 제외한 탄소수 1~20의 알킬, 사이클로알킬, 할로젠기, 하나이상의 할로젠원자를 함유하는 선형 또는 가지형 치환기; 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하고 있는 선형 또는 가지형 치환기 등이다.

상기 화학식 6 에서 L^1 은 제 1 항의 화학식 4 의 L^1 과 동일하다.

청구항 3.

제 1 항 과 제 2 항의 발광특성을 갖는 이핵성 전이금속화합물을 포함한 유기전계발광소자

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 인광 금속 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는, 고효율의 인광 호스트로 사용가능한 금속 화합물 및 이를 이용한 유기 전계 발광 소자에 관한 것이다.

전계 발광 소자(electroluminescence device: EL device)는 자발광형 표시소자로 시야각이 넓고 콘트라스트가 우수할 뿐만 아니라 응답 시간이 빠르다는 장점을 가지고 있다.

EL 소자는 발광층(emitting layer)형성용 재료에 따라 무기EL 소자와 유기EL 소자로 구분된다. 여기에서 유기EL 소자는 무기EL 소자에 비하여 휘도, 구동전압 및 응답속도 특성이 우수하고 다색화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

일반적인 유기EL 소자는 기판 상부에 애노드가 형성되어 있고, 이 애노드 상부에 홀 수송층, 발광층, 전자 수송층 및 캐소드가 순차적으로 형성되어 있는 구조를 가지고 있다. 여기에서 홀 수송층, 발광층 및 전자 수송층은 유기 화합물로 이루어진 유기 막막들이다.

상술한 바와 같은 구조를 갖는 유기 EL 소자의 구동 원리는 다음과 같다.

상기 애노드 및 캐소드 간에 전압을 인가하면 애노드로부터 주입된 홀은 홀 수송층을 경유하여 발광층에 이동된다. 한편, 전자는 캐소드로부터 전자 수송층을 경유하여 발광층에 주입되고 발광층 영역에서 캐리어들이 재결합하여 엑시톤(exiton)을 생성한다. 이 엑시톤이 여기 상태에서 기저상태로 변화되고, 이로 인하여 발광층의 분자가 발광함으로서 화상이 형성된다.

상기 발광층 형성용 재료는 그 발광 메커니즘에 따라 일중항 상태의 엑시톤을 이용하는 형광재료와 삼중항 상태를 이용하는 인광재료로 나뉜다. 인광 재료는 일반적으로 무거운 원자를 함유하는 유기 및 무기 화합물 구조를 가지고 있으며 무거운 원자에 의해 원래 금지 전이이던 삼중항 상태의 엑시톤이 허용전이를 거쳐 인광 발광 하게 된다. 인광 재료는 75% 생성 확률을 갖는 삼중항 엑시톤을 사용할 수 있게 되어 25% 일중항 엑시톤을 이용하는 형광재료보다 매우 높은 발광 효율을 가질 수 있다.

삼중항을 이용한 발광재료로는 이리듐, 백금 화합물을 이용한 여러 인광 재료들이 발표되고 있다. (Sergey Lamansky et al. Inorg. Chem., 40, 1704-1711, 2001 & Sergey Lamansky et al., J. Am. Chem. Soc., 123, 4304-4312, 2001). 청생발광 재료는 (4,6-F2ppy)₂Irpic 이나 불소화된 ppy 리간드 구조를 기본으로 하는 Ir 화합물(Vladimir V. Grushin et al. Chem. Commun., 1494-1495, 2001)이 개발되었으나, (4,6-F2ppy)₂Irpic 의 경우 발광 색이 스카이 블루(sky blue) 영역이고 특히 숄더 피크(shoulder peak)가 매우 커서 색순도 y값이 커지는 단점을 보이는 경향이 있다. 적색과 녹색 재료에 대해서는 최근에 많은 연구가 이루어지고 있으나 여전히 고효율 장수명 인광 재료의 개발이 매우 시급한 상황이다.

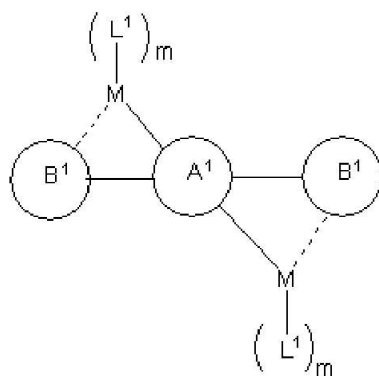
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결할 수 있는 새로운 공유 리간드 구조를 포함하는 이량체 인광 금속 화합물 및 이를 이용하여 발광 효율 및 색순도 특성이 개선된 유기 전계 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 하기 화학식 1 과 화학식 6 으로 표시되며 발광특성을 갖는 이핵성 전이금속화합물 및 이를 포함하는 유기전계 발광소자에 관한 것이다.

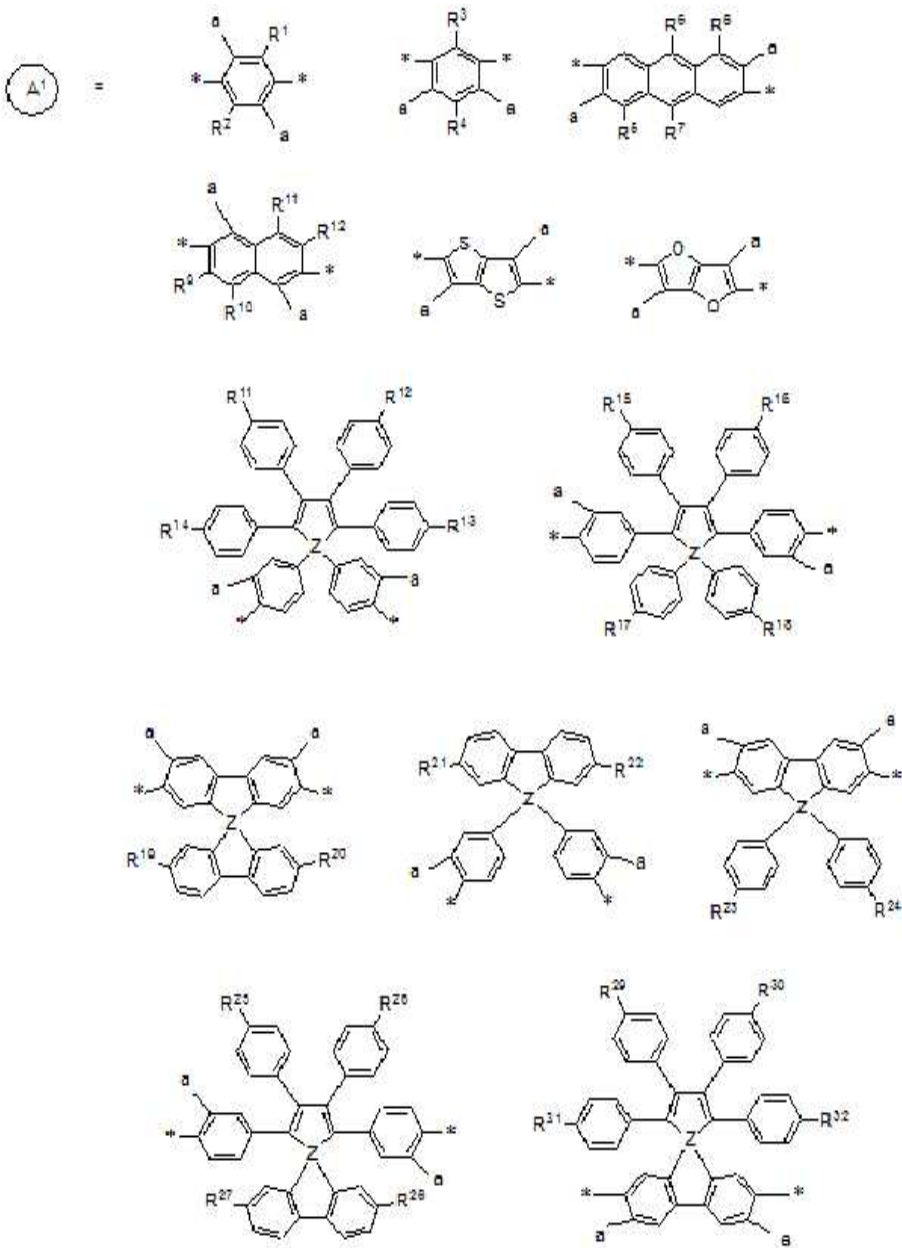
화학식 1



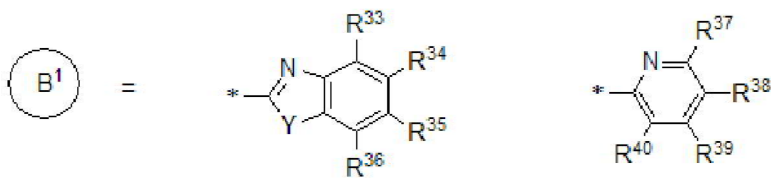
상기 화학식 1에서 M 은 Ir, Pt, Rh, Re, Os 등이며, m은 2 이다. 단, M이 Pt 일 경우 m은 1 이다.

상기 화학식 1에서 A¹ 과 B¹은 하기 화학식 2와 3 으로 표현된다.

화학식 2



화학식 3

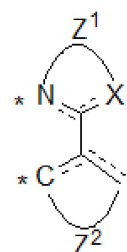


상기 화학식 2 에서 A¹ 은 * 표시 된부분이 화학식 3의 B¹ 과 공유결합으로 연결되고, 전이 금속 M 은 A¹의 a 표시 된 부분과의 공유결합과 화학식 3의 B¹ 의 N 원자와의 배위 결합을 통해 착화합물을 이룬다. 화학식 2의 Z는 C, Si 이고, 화학식 2와 3에서 R¹~R³², R³⁴, R³⁵, R³⁶, R³⁸, R³⁹, R⁴⁰ 는 수소, 탄소수 1~20의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 할로젠기, 하나이상의 할로젠원자를 함유하는 선형 또는 가지형 치환기; 하나이상의 헤테로 원자를 함유하고 있는 선형 또는 가지형 치환기;

카보닐기; 바이닐기; 아세틸레닐기 등이며, 고리를 이루는 형태를 포함하며, 서로 같거나 다르다. 화학식 3의 R^{33} , R^{37} 은 수소, 방향족 고리 치환체를 제외한 탄소수 1~20의 알킬, 사이클로알킬, 할로젠기, 하나이상의 할로젠원자를 함유하는 선형 또는 가지형 치환기; 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하고 있는 선형 또는 가지형 치환기 등이다.

상기 화학식 1 에서 L^1 은 하기 화학식 4 로 표현된다.

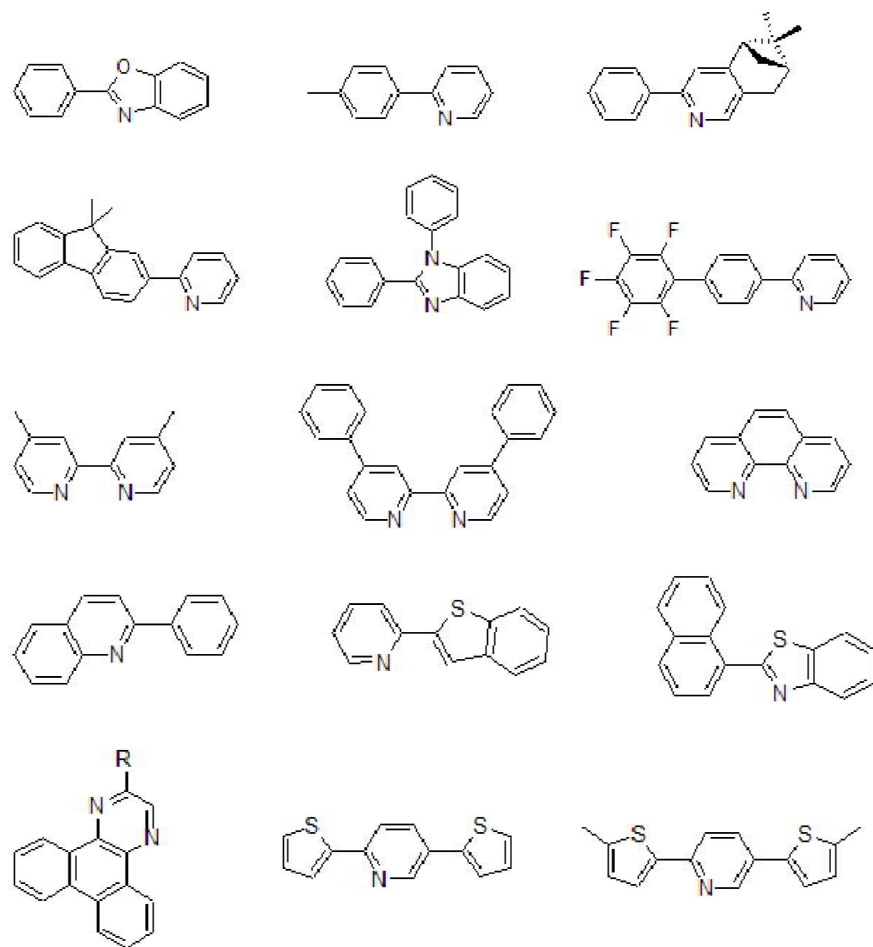
화학식 4

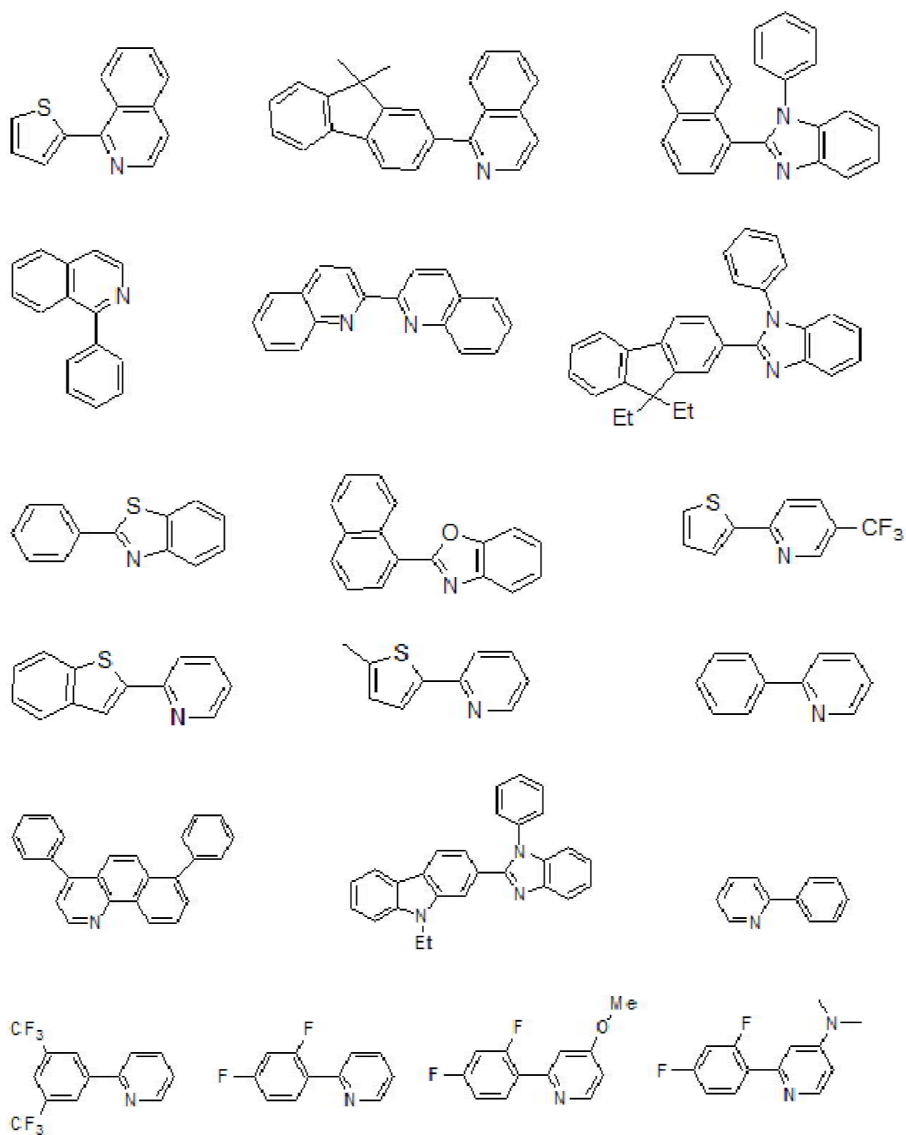


L^1 은 상기 화학식 4 에서 * 로 표시되는 C와 공유결합, N과의 배위결합 자리를 갖는 독립적인 리간드로서 전이금속 M 과 착화합물을 형성한다. X는 N, O, S, P 등의 헤테로 원자를 나타내며, Z^1, Z^2 는 탄소수 4내지 7의 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환을 형성하는데 필요한 원자군을 나타낸다.

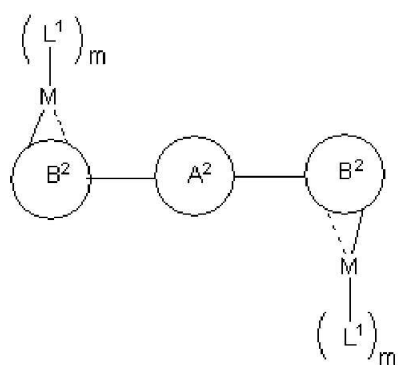
대표적인 예는 하기 화학식 5 로 나타낸다.

화학식 5





화학식 6



상기 화학식 6에서 M 은 Ir, Pt, Rh, Re, Os 등이며, m은 2 이다. 단, M이 Pt 일 경우 m은 1 이다.

상기 화학식 6에서 A^2 , B^2 는 하기 화학식 7과 화학식 8로 표현된다.

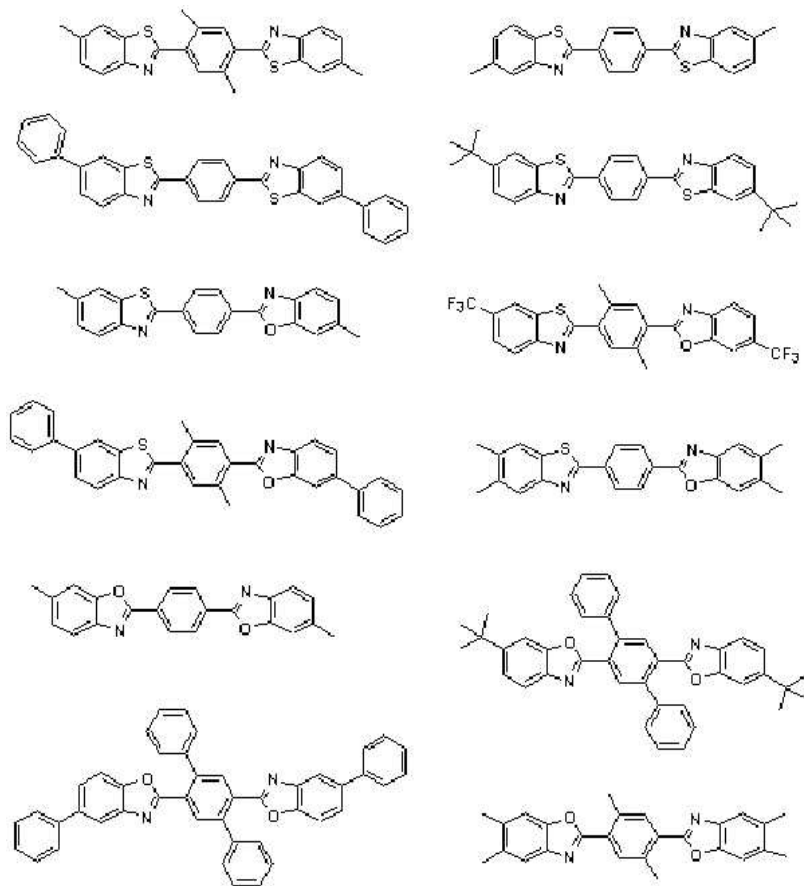
화학식 7

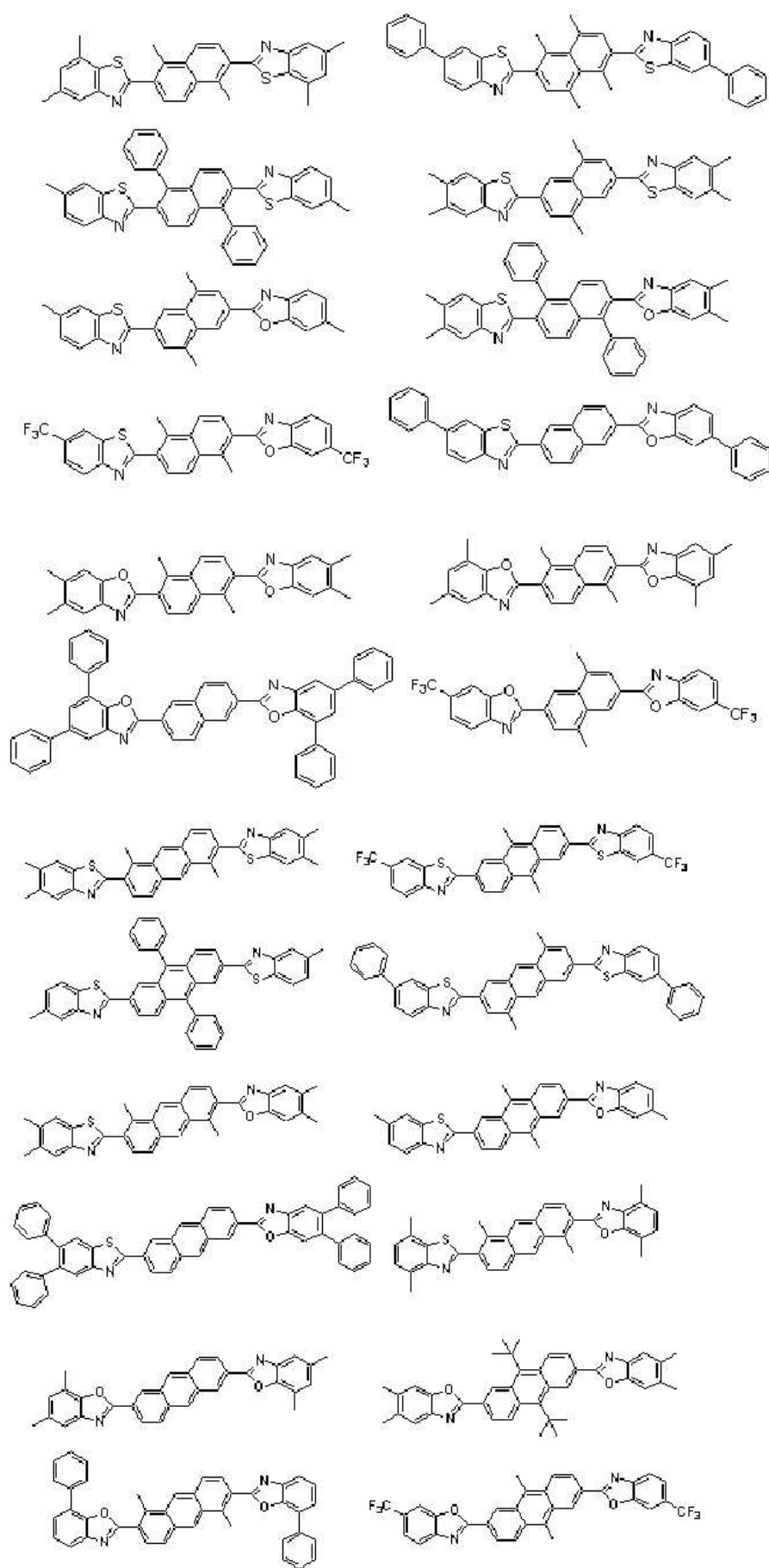
상기 화학식 7 에서 A^2 은 * 표시 된 부분은 상기 화학식 8의 B^2 과 공유결합으로 연결되고, 전이 금속 M 은 화학식 8의 B^2 의 a로 표시 된 부분과의 공유결합, B^2 의 N 과의 배위 결합을 통해 착화합물을 이룬다. Z 는 C, Si이고, $R^{41} \sim R^{88}$, $R^{90} \sim R^{95}$, $R^{97} \sim R^{106}$, $R^{108} \sim R^{112}$, $R^{114} \sim R^{118}$ 은 수소, 탄소수 1~20의 알킬, 아릴, 사이클로알킬, 할로젠기, 하나 이상의 할로젠원자를 함유하는 선형 또는 가지형 치환기; 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하고 있는 선형 또는 가지형 치환기; 카보닐기; 바이닐기; 아세틸레닐기 등이며, 고리를 이루는 형태를 포함하며, 서로 같거나 다르다. 상기 화학식 8의 R^{89} , R^{96} , R^{107} , R^{113} 은 수소, 방향족 고리 치환체를 제외한 탄소수 1~20의 알킬, 사이클로알킬, 할로젠기, 하나 이상의 할로젠원자를 함유하는 선형 또는 가지형 치환기; 하나 이상의 헤테로 원자를 함유하고 있는 선형 또는 가지형 치환기 등이다.

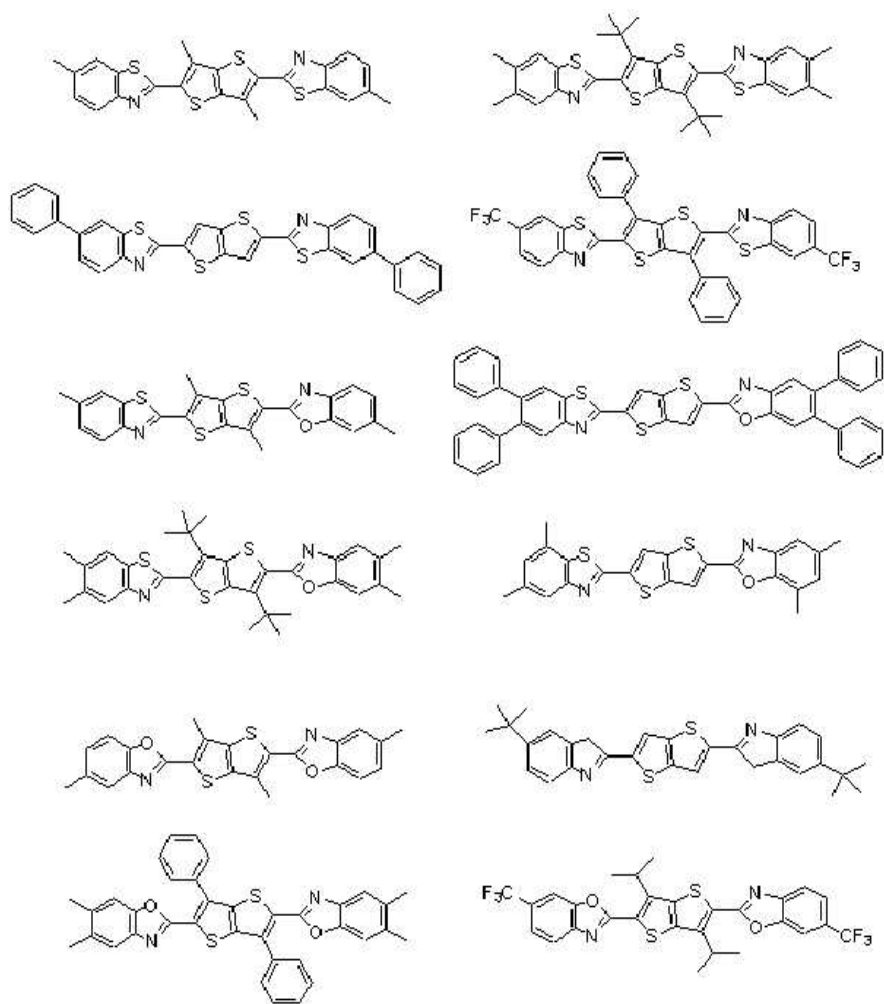
상기 화학식 6 에서 L^1 은 화학식 4 의 L^1 과 동일하다.

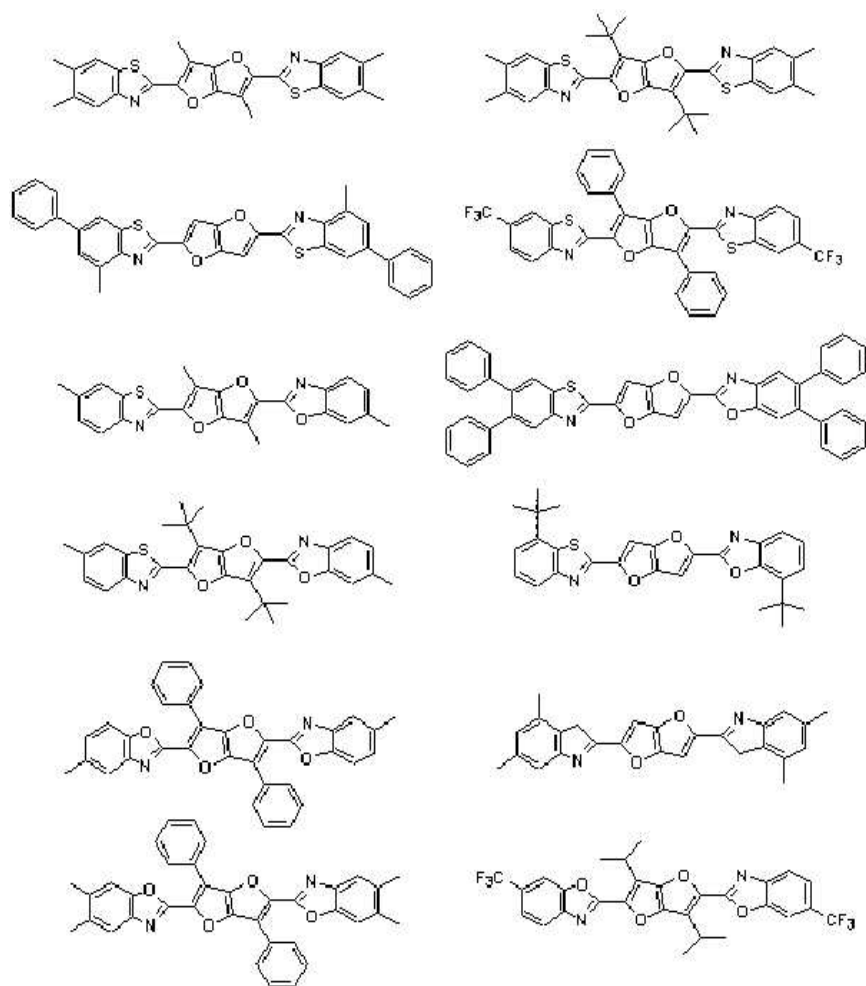
본 발명에 따른 전이금속화합물은 C-N의 킬레이트 결합 자리를 두개 갖는 공유 리간드로써 대칭성 방향족 유도체 및 플루오렌 및 티올계 유도체를 도입하였다. 공유 리간드의 대표적인 예들은 하기의 화학식 9 와 같다.

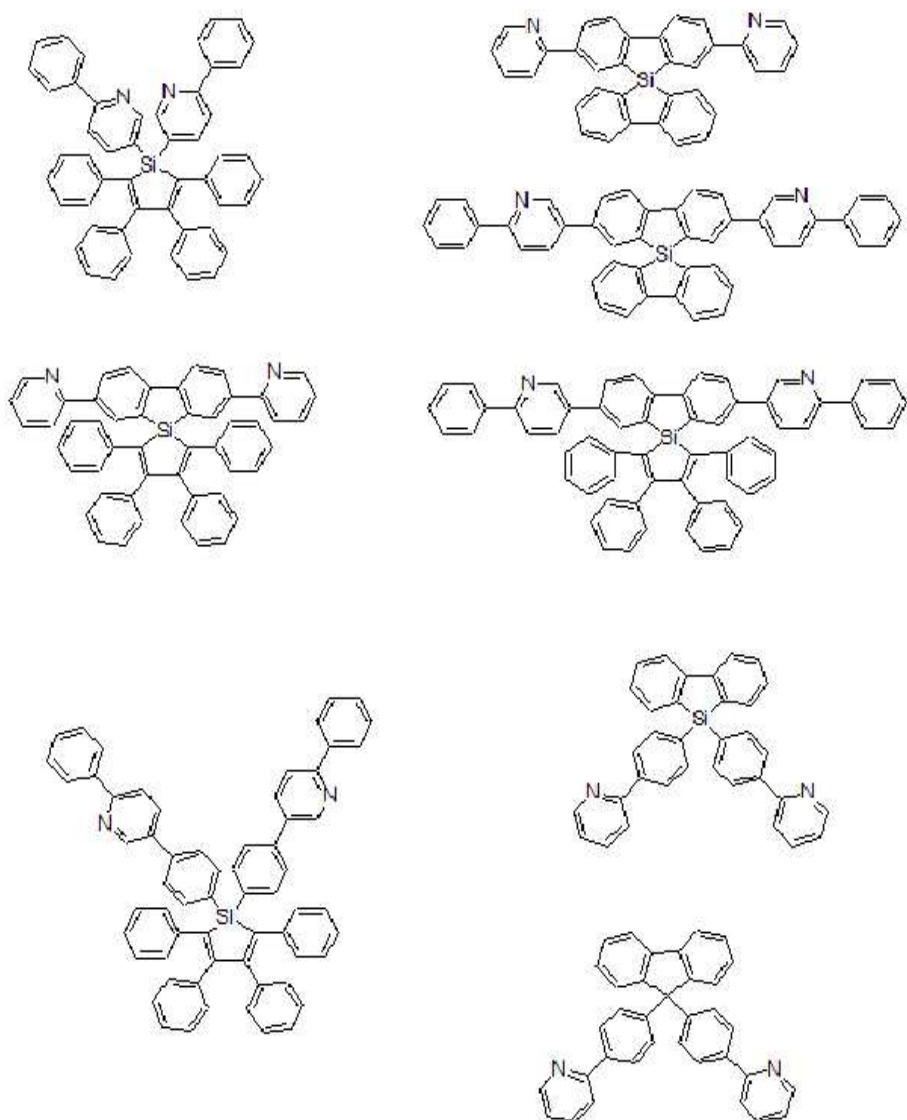
화학식 9





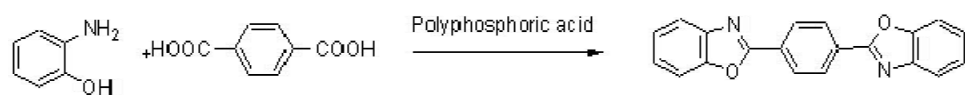




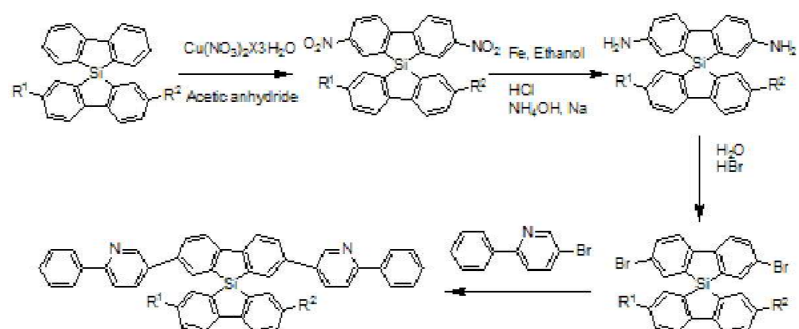


상기 화학식 중 전이금속 화합물은 일반적 합성방법 중 대표적인 하기와 같은 합성과정을 통해 합성할 수 있는데, 반응식 1과 2 는 리간드 합성을 나타내며, 반응식 3는 메탈레이션(metalation)과정을 설명하였다.

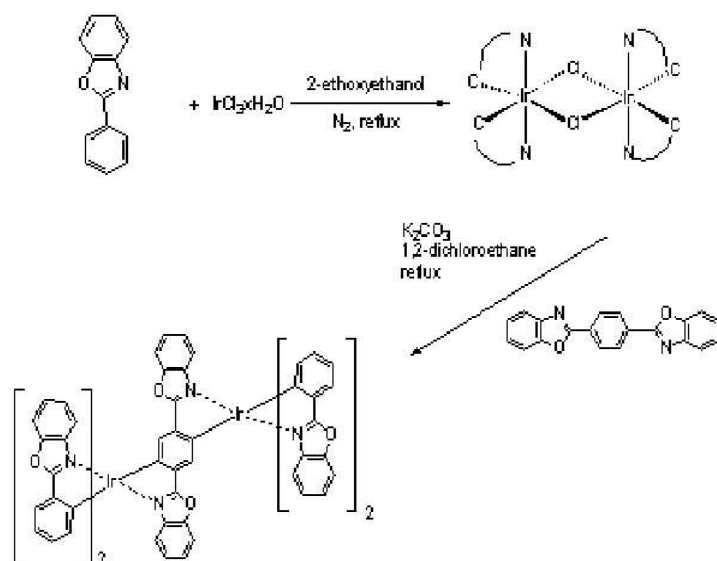
반응식1



반응식2



반응식3



상기 반응식3 에서 보논바와 같이 C-N 킬레이트 자리를 갖는 주 리간드와 수화된 삼염화 이리듐을 질소대기하에서 반응 시키면 두개의 이리듐 금속이 Cl 리간드를 서로 공유하는 다이머(dimer) 형태의 중간체를 쉽게 제조할 수 있으며, 이 중간체는 약염기가 포함된 용매 중에서 공유리간드와 반응하여 화학식 1과 화학식 6의 전이금속화합물을 형성한다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화 될 수 있으며, 하기 실시예는 본 발명의 예시를 위한것이며, 첨부된 특허 청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예 1

화합물 1: $(\text{PBOZ})_2\text{Ir}(\text{BOZPBOZ})\text{Ir}(\text{PBOZ})_2$ 의 합성

2-(4-(벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸 (BOZPBOZ)의 합성: 다인산(125 cm^3)을 70°C 에서 1시간 동안 교반하면서 가열한다. 테레프탈릭산(0.1 mol) 을 가하고 혼합물을 15분 동안 저어준다. 2-아미노페놀 (0.2 mol)을 10분 이상 한 방울씩 가한다. 온도를 150°C 까지 올린 후 이온도를 2시간동안 유지하고 실내온도로 냉각되기 전까지 잘 저어준다. 반응 결과 혼합물을 얼음물(1.5 dm^3)과 함께 한 시간 동안 저어주고, 희석된 수화카보네이트 나트륨 용액으로 중화시키고, 거른 후 오븐에서 하루 동안 건조시킴. 고체가 디메틸포마이드 (200 cm^3)로부터 결정화가 이루어진다. 마지막으로 걸러진 생성물을 메탄올 (100 cm^3)로 씻어내고 100°C 진공오븐에서 건조시킨다. 무색의 침상결정 2-(4-(벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸(수율: 78%)이 생성됨.

$(\text{PBOZ})_2\text{Ir}(\text{Cl})_2\text{Ir}(\text{PBOZ})_2$ 의 합성: 5mmol의 2-phenylbenzo[d]oxazole(PBOZ)과 10mmol의 $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 2-에톡시에탄올(100 mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200 mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 $(\text{PBOZ})_2\text{Ir}(\text{Cl})_2\text{Ir}(\text{PBOZ})_2$ 를 얻었다.

$(\text{PBOZ})_2\text{Ir}(\text{BOZPBOZ})\text{Ir}(\text{PBOZ})_2$ 의 합성: 5mmol의 $(\text{PBOZ})_2\text{Ir}(\text{Cl})_2\text{Ir}(\text{PBOZ})_2$ 와 25mmol의 2-(4-(벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100 mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50°C 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 91%의 수율로 $(\text{PBOZ})_2\text{Ir}(\text{BOZPBOZ})\text{Ir}(\text{PBOZ})_2$ 를 얻었다.

실시예 2

화합물 2: $(\text{F}_2\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{BOZPBOZ})\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_2$ 의 합성

(F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 3,5-difluoro-2-phenylpyridine(F₂ppy)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨 후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂ 를 얻었다.

(F₂ppy)₂Ir(BOZPBOZ)Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂ 와 25mmol의 2-(4-(벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 87%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(BOZPBOZ)Ir(F₂ppy)₂를 얻었다.

실시예 3

화합물 3: (PBTZ)₂Ir(BOZPBOZ)Ir(PBTZ)₂의 합성

(PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂의 합성: 5mmol의 2-phenylbenzo[d]oxazole(PBTZ)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂ 를 얻었다.

(PBTZ)₂Ir(BOZPBOZ)Ir(PBTZ)₂의 합성: 5mmol의 (PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂와 25mmol의 2-(4-(벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 86%의 수율로 (PBTZ)₂Ir(BOZPBOZ)Ir(PBTZ)₂를 얻었다.

실시예 4

화합물 4: (PTPD)₂Ir(BOZPBOZ)Ir(PTPD)₂의 합성

(PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 2-*p*-tolylpyridine(PTPD)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂ 를 얻었다.

(PTPD)₂Ir(BOZPBOZ)Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂와 25mmol의 2-(4-(벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 88%의 수율로 (PTPD)₂Ir(BOZPBOZ)Ir(PTPD)₂를 얻었다.

실시예 5

화합물 5: (DMFIQ)₂Ir(BOZPBOZ)Ir(DMFIQ)₂의 합성

(DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 1-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)isoquinoline(DMFIQ)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂ 를 얻었다.

(DMFIQ)₂Ir(BOZPBOZ)Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂와 25mmol의 2-(4-(벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간 동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 85%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(BOZPBOZ)Ir(DMFIQ)₂를 얻었다.

실시예 6

화합물 (PBOZ)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(PBOZ)₂의 합성

2-(4-(벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸(BTZPBTZ)의 합성: 다인산(125 cm³)을 70℃에서 1시간 동안 교반하면서 가열한다. 테레프탈릭산(0.1 mol)을 가하고 혼합물을 15분 동안 저어준다. 2-아미노벤젠티아졸 (0.2 mol)을 10분 이상 한 방울씩 가한다. 온도를 150도까지 올린 후 이온도를 2시간동안 유지하고 실내온도로 냉각되기 전까지 잘 저어준다. 반응결과 혼합물을 얼음물(1.5 dm³)과 함께 한 시간 동안 저어주고, 희석된 수화카보네이트 나트륨 용액으로 중화시키고, 거른 후 오븐에서 하루 동안 건조시킴. 고체가 디메틸포마이드 (200 cm³)로부터 결정화가 이루어진다. 마지막으로 걸러진 생성물을 메탄올 (100 cm³)로 씻어내고 100℃ 진공오븐에서 건조시킨다. 무색의 침상결정 2-(4-(벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸(수율: 78%)이 생성됨.

(PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂의 합성: 5mmol의 2-페닐벤조[d]옥사졸(PBOZ)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂를 얻었다.

(PBOZ)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(PBOZ)₂의 합성: 5mmol의 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂와 25mmol의 2-(4-(벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 90%의 수율로 (PBOZ)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(PBOZ)₂를 얻었다.

실시예 7

화합물 7: (F₂ppy)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(F₂ppy)₂의 합성

(F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 3,5-difluoro-2-phenylpyridine(F₂ppy)피리딘과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂를 얻었다.

(F₂ppy)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂와 25mmol의 2-(4-(벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 86%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(F₂ppy)₂를 얻었다.

실시예 8

화합물 3: (PBTZ)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(PBTZ)₂의 합성

(PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂의 합성: 5mmol의 2-phenylbenzo[d]thiazole(PBTZ)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂를 얻었다.

(PBTZ)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(PBTZ)₂의 합성: 5mmol의 (PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂와 25mmol의 2-(4-(벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 87%의 수율로 (PBTZ)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(PBTZ)₂를 얻었다.

실시에 9

화합물 9: (PTPD)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(PTPD)₂의 합성

(PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 2-*p*-tolylpyridine(PTPD)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂를 얻었다.

(PTPD)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂와 25mmol의 2-(4-(벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 84%의 수율로 (PTPD)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(PTPD)₂를 얻었다.

실시에 10

화합물 10: (DMFIQ)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(DMFIQ)₂의 합성

(DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 1-(9,9-dimethyl-9H-fluoren-7-yl)isoquinoline(DMFIQ)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂를 얻었다.

(DMFIQ)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂와 25mmol의 2-(4-(벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간 동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 87%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(BTZPBTZ)Ir(DMFIQ)₂를 얻었다.

실시에 11

화합물 (PBOZ)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(PBOZ)₂의 합성

2-(2-(벤조[d]옥사졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]옥사졸의 합성: 다인산 (125 cm³)을 70℃에서 1시간 동안 교반하면서 가열한다. 나프탈렌-2,6-디카르복실산 (0.1 mol) 을 가하고 혼합물을 15분 동안 저어준다. 2-아미노페놀 (0.2 mol)을 10분 이상 한 방울씩 가한다. 온도를 150도까지 올린 후 이온도를 2시간동안 유지하고 실내온도로 냉각되기 전까지 잘 저어준다. 반응결과 혼합물을 얼음물(1.5 dm³)과 함께 한 시간 동안 저어주고, 희석된 수화카보네이트 나트륨용액으로 중화시키고, 거른 후 오븐에서 하루 동안 건조시킴. 고체가 디메틸포마이드 (200 cm³)로부터 결정화가 이루어진다. 마지막으로 걸러진 생성물을 메탄올 (100 cm³)로 씻어내고 100℃ 진공오븐에서 건조시킨다. 무색의 침상결정 2-(2-(벤조[d]옥사졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]옥사졸(수율: 75%)이 생성됨.

(PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂의 합성: 5mmol의 PBOZ과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂를 얻었다.

(PBOZ)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(PBOZ)₂의 합성: 5mmol의 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂와 25mmol의 2-(2-(벤조[d]옥사졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 90%의 수율로 (PBOZ)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(PBOZ)₂를 얻었다.

실시예 12

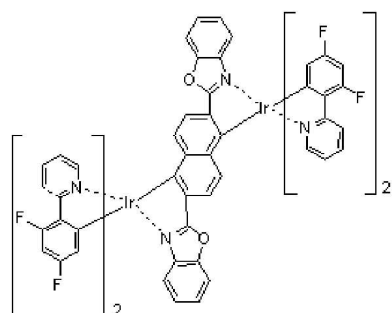
화합물 (PBTZ)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(PBTZ)₂의 합성

(PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂의 합성: 5mmol의 PBOZ과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 90%의 수율로 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂를 얻었다.

(PBTZ)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(PBTZ)₂의 합성: 5mmol의 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂와 25mmol의 2-(2-(벤조[d]옥사졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 89%의 수율로 (PBTZ)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(PBTZ)₂를 얻었다.

실시예 13

화합물 (F₂ppy)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(F₂ppy)₂의 합성



(F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 F₂ppy과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂를 얻었다.

(F₂ppy)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂와 25mmol의 2-(2-(벤조[d]옥사졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 88%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(F₂ppy)₂를 얻었다.

실시예 14

화합물 (PTPD)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(PTPD)₂의 합성

(PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 PTPD과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 90%의 수율로 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂를 얻었다.

(PTPD)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂와 25mmol의 2-(2-(벤조[d]옥사졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 87%의 수율로 (PTPD)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(PTPD)₂를 얻었다.

실시예 15

화합물 (DMFIQ)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(DMFIQ)₂의 합성

(DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 DMFIQ과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 88%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂를 얻었다.

(DMFIQ)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂와 25mmol의 2-(2-(벤조[d]옥사졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 84%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(BOZNBOZ)Ir(DMFIQ)₂를 얻었다.

실시예 16

화합물 (PBOZ)₂Ir(BTZNBZT1)Ir(PBOZ)₂의 합성

1,2-(벤조[d]티아졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]티아졸 (BTZNBZT)의 합성: 다인산 (125 cm³)을 70℃에서 1시간 동안 교반하면서 가열한다. 나프탈렌-2,6-디카르복실산 (0.1 mol)을 가하고 혼합물을 15분 동안 저어준다. 2-아미노티오펜올(0.2 mol)을 10분 이상 한 방울씩 가한다. 온도를 150도까지 올린 후 이온도를 2시간동안 유지하고 실내온도로 냉각되기 전까지 잘 저어준다. 반응결과 혼합물을 얼음물(1.5 dm³)과 함께 한 시간 동안 저어주고, 회석된 수화카보네이트 나트륨용액으로 중화시키고, 거른 후 오븐에서 하루 동안 건조시킴. 고체가 디메틸포마이드 (200 cm³)로부터 결정화가 이루어진다. 마지막으로 걸러진 생성물을 메탄올 (100 cm³)로 씻어내고 100℃ 진공오븐에서 건조시킨다. 무색의 침상결정 1,2-(벤조[d]티아졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]티아졸(수율: 71%)이 생성됨.

(PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂의 합성: 5mmol의 PBOZ과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 90%의 수율로 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂를 얻었다.

(PBOZ)₂Ir(BTZNBZT1)Ir(PBOZ)₂의 합성: 5mmol의 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂와 25mmol의 1,2-(벤조[d]티아졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 86%의 수율로 (PBOZ)₂Ir(BTZNBZT1)Ir(PBOZ)₂를 얻었다.

실시예 17

화합물 (PBTZ)₂Ir(BTZNBZT1)Ir(PBTZ)₂의 합성

(PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂의 합성: 5mmol의 PBOZ과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 88%의 수율로 (PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂를 얻었다.

(PBTZ)₂Ir(BTZNBTZ1)Ir(PBTZ)₂의 합성: 5mmol의 (PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂와 25mmol의 1,2-(벤조[d]티아졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 82%의 수율로 (PBTZ)₂Ir(BTZNBTZ1)Ir(PBTZ)₂를 얻었다.

실시예 18

화합물 (DFPPD)₂Ir(BTZNBTZ1)Ir(DFPPD)₂의 합성

(F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 F₂ppy과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 94%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂를 얻었다.

(F₂ppy)₂Ir(BTZNBTZ1)Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂와 25mmol의 1,2-(벤조[d]티아졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 90%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(BTZNBTZ1)Ir(F₂ppy)₂를 얻었다.

실시예 19

화합물 (PTPD)₂Ir(BTZNBTZ1)Ir(PTPD)₂의 합성

(PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 PTPD과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 90%의 수율로 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂를 얻었다.

(PTPD)₂Ir(BTZNBTZ1)Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂와 25mmol의 1,2-(벤조[d]티아졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 86%의 수율로 (PTPD)₂Ir(BTZNBTZ1)Ir(PTPD)₂를 얻었다.

실시예 20

화합물 (DMFIQ)₂Ir(BTZNBTZ1)Ir(DMFIQ)₂의 합성

(DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 DMFIQ과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 88%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂를 얻었다.

(DMFIQ)₂Ir(BTZNBTZ1)Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂와 25mmol의 1,2-(벤조[d]티아졸-2-일)나프탈렌-6-일)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 84%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(BTZNBTZ1)Ir(DMFIQ)₂를 얻었다.

실시예 21.

화합물 (PBOZ)₂Ir(FM₂BTZPBTZ)Ir(PBOZ)₂의 합성

5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸(FM₂BTZPBTZ)의 합성: 다인산(125 cm³)을 70℃에서 1시간 동안 교반하면서 가열한다. 테레프탈릭산(0.1 mol) 을 가하고 혼합물을 15분 동안 저어준다. 2-아미노-4-(트라이플루오로메틸)벤젠티올 (0.2 mol)을 10분 이상 한 방울씩 가한다. 온도를 150도까지 올린 후 이온도를 2시간동안 유지하고 실내온도로 냉각되기 전까지 잘 저어준다. 반응결과 혼합물을 얼음물(1.5 dm³)과 함께 한 시간 동안 저어주고, 회석된 수화카보네이트 나트륨 용액으로 중화시키고, 거른 후 오븐에서 하루 동안 건조시킴. 고체가 디메틸포마이드 (200 cm³)로부터 결정화가 이루어진다. 마지막으로 걸러진 생성물을 메탄올 (100 cm³)로 씻어내고 100℃ 진공오븐에서 건조시킨다. 무색의 침상결정 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸(수율: 78%)이 생성됨.

(PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂의 합성: 5mmol의 2-페닐벤조옥사졸(PBOZ)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올 (100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂ 를 얻었다.

(PBOZ)₂Ir(FM₂BTZPBTZ)Ir(PBOZ)₂의 합성: 5mmol의 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂와 25mmol의 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 91%의 수율로 (PBOZ)₂Ir(FM₂BTZPBTZ)Ir(PBOZ)₂를 얻었다.

실시예 22

화합물 (PBOZ)₂Ir(FM₂BOZPBOZ)Ir(PBOZ)₂의 합성

5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸의 합성: 다인산(125 cm³)을 70℃에서 1시간 동안 교반하면서 가열한다. 테레프탈릭산(0.1 mol) 을 가하고 혼합물을 15분 동안 저어준다. 2-아미노-4-(트라이플루오로메틸)페놀 (0.2 mol)을 10분 이상 한 방울씩 가한다. 온도를 150도까지 올린 후 이온도를 2시간 동안 유지하고 실내온도로 냉각되기 전까지 잘 저어준다. 반응결과 혼합물을 얼음물(1.5 dm³)과 함께 한 시간 동안 저어 주고, 회석된 수화카보네이트 나트륨 용액으로 중화시키고, 거른 후 오븐에서 하루 동안 건조시킴. 고체가 디메틸포마이드 (200 cm³)로부터 결정화가 이루어진다. 마지막으로 걸러진 생성물을 메탄올 (100 cm³)로 씻어내고 100℃ 진공오븐에서 건조시킨다. 무색의 침상결정 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸(수율: 78%)이 생성됨.

*2-페닐벤조옥사졸(PBOZ)

(PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂의 합성: 5mmol의 2-페닐벤조옥사졸(PBOZ)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올 (100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂ 를 얻었다.

(PBOZ)₂Ir(FM₂BOZPBOZ)Ir(PBOZ)₂의 합성: 5mmol의 (PBOZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBOZ)₂와 25mmol의 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 91%의 수율로 (PBOZ)₂Ir(FM₂BOZPBOZ)Ir(PBOZ)₂를 얻었다.

실시예 23

(PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂의 합성: 5mmol의 2-페닐벤조 티아졸(PBTZ)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올 (100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂ 를 얻었다.

(PBTZ)₂Ir(FM₂BTZPBTZ)Ir(PBTZ)₂의 합성: 5mmol의 (PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂와 25mmol의 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 91%의 수율로 (PBTZ)₂Ir(FM₂BTZPBTZ)Ir(PBTZ)₂를 얻었다.

실시예 24

(PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂의 합성: 5mmol의 2-페닐벤조 티아졸(PBTZ)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂ 를 얻었다.

(PBTZ)₂Ir(FM₂BOZPBOZ)Ir(PBTZ)₂의 합성: 5mmol의 (PBTZ)₂Ir(Cl)₂Ir(PBTZ)₂와 25mmol의 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 91%의 수율로 (PBTZ)₂Ir(FM₂BOZPBOZ)Ir(PBTZ)₂를 얻었다.

실시예 25

(F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 3,5-디플루오르-2-2 페닐피리딘(F₂ppy)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂ 를 얻었다.

(F₂ppy)₂Ir(FM₂BTZPBTZ)Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂와 25mmol의 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 91%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(FM₂BTZPBTZ)Ir(F₂ppy)₂를 얻었다.

실시예 26

(F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 3,5-디플루오르-2-2 페닐피리딘(F₂ppy)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂ 를 얻었다.

(F₂ppy)₂Ir(FM₂BOZPBOZ)Ir(F₂ppy)₂의 합성: 5mmol의 (F₂ppy)₂Ir(Cl)₂Ir(F₂ppy)₂와 25mmol의 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 91%의 수율로 (F₂ppy)₂Ir(FM₂BOZPBOZ)Ir(F₂ppy)₂를 얻었다.

실시예 27

(PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 2-파라토릴피리딘(PTPD)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O 를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂ 를 얻었다.

(PTPD)₂Ir(FM₂BTZPBTZ)Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂와 25mmol의 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 91%의 수율로 (PTPD)₂Ir(FM₂BTZPBTZ)Ir(PTPD)₂를 얻었다.

실시에 28

(PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 2-파라토릴피리딘(PTPD)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂를 얻었다.

(PTPD)₂Ir(FM₂BOZPBOZ)Ir(PTPD)₂의 합성: 5mmol의 (PTPD)₂Ir(Cl)₂Ir(PTPD)₂와 25mmol의 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 91%의 수율로 (PTPD)₂Ir(FM₂BOZPBOZ)Ir(PTPD)₂를 얻었다.

실시에 29

(DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 1-(9,9-디메틸-9H-플로렌-7일)아이소퀴놀린(DMFIQ)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂를 얻었다.

(DMFIQ)₂Ir(FM₂BTZPBTZ)Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂와 25mmol의 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]티아졸-2-일)페닐)벤조[d]티아졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 91%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(FM₂BTZPBTZ)Ir(DMFIQ)₂를 얻었다.

실시에 30

(DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 1-(9,9-디메틸-9H-플로렌-7일)아이소퀴놀린(DMFIQ)과 10mmol의 IrCl₃·xH₂O를 2-에톡시에탄올(100mL)에 녹여 24시간 동안 질소대기하에서 환류한다. 상온으로 낮춘후에, 5% 염산수용액(200mL)을 넣어 석출시킨후에, 여과하고 물과 에테르(ether) 용매로 세척한 후 건조하여, 92%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂를 얻었다.

(DMFIQ)₂Ir(FM₂BOZPBOZ)Ir(DMFIQ)₂의 합성: 5mmol의 (DMFIQ)₂Ir(Cl)₂Ir(DMFIQ)₂와 25mmol의 5-(트라이플루오로메틸)-2-(4-(트라이플루오로메틸)벤조[d]옥사졸-2-일)페닐)벤조[d]옥사졸, 그리고 50mmol의 탄산칼륨을 1,2-다이클로로에탄(100mL)에 섞어 질소대기하에서 24시간동안 환류한다. 반응이 종료된 후에 50℃ 정도로 낮추고 여과한 후에 여과액을 컬럼 크로마토그래피를 이용해 정제하여 91%의 수율로 (DMFIQ)₂Ir(FM₂BOZPBOZ)Ir(DMFIQ)₂를 얻었다.

상기 과정에 따라 얻은 화합물의 PL 스펙트럼을 조사하였고, 그 결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

화합물	수율	PL(nm)	화합물	수율	PL (nm)
화합물 1	88%	597	화합물 16	79%	558
화합물 2	91%	573	화합물 17	77%	552
화합물 3	80%	570	화합물 18	80%	551

화합물 4	87%	576	화합물 19	80%	554
화합물 5	75%	572	화합물 20	84%	547
화합물 6	88%	602	화합물 21	82%	541
화합물 7	84%	595	화합물 22	80%	545
화합물 8	85%	593	화합물 23	76%	540
화합물 9	90%	596	화합물 24	75%	604
화합물 10	91%	594	화합물 25	86%	594
화합물 11	84%	582	화합물 26	90%	596
화합물 12	83%	587	화합물 27	86%	597
화합물 13	87%	577	화합물 28	88%	576
화합물 14	81%	579	화합물 29	75%	573
화합물 15	78%	569	화합물 30	78%	577

실시에 31

에노드로는 코닝사의 10 Ω/cm^2 ITO 기판을 사용하였고, 상기 기판 상부에 IDE406을 진공 증착하여 홀 주입층을 60nm 두께로 형성하였다. 이어서, 상기 홀 주입층 상부에 상기 TPD 화합물을 30nm 두께로 진공 증착하여 홀 수송층을 형성하였다. 상기 홀 수송층 상부에 본 발명에 의한 전이금속화합물을 진공증착하여 20nm 두께로 발광층을 형성하였다.

그 후 상기 발광층 상부에 BCP를 진공 증착하여 5nm 두께의 HBL 층을 형성하였다. 그 후 상기 발광층 상부에 Alq3 를 진공증착하여 20nm 두께의 전자 수송층을 형성하였다. 이 전자 수송층 상부에 LiF 1nm 와 Al 300nm 를 순차적으로 진공 증착하여 LiF/Al 전극을 형성함으로써 유기전계 발광 소자를 완성하였다.

발명의 효과

본 발명의 유기전계발광소자용 인광물질은 유기전계발광소자에 적용되어 발광물질의 수명을 증가시키고 발광효율을 높이며 농도소광을 감소시키는 효과가 있다. 표시소자, 디스플레이, 백라이트, 전자 사진, 조명광원, 기타 광원 및 표시, 간판, 인테리어 등의 분야에 매우 적합하다. 종래의 외부 양자 효율이 5%에 미치지 못하는 형광 유기 EL 소자와 비교하여 소비 전력을 대폭 낮추었고, 입체장애가 큰 치환기를 도입함으로써 높은 도핑 농도에서도 고효율을 유지할 수 있어 소자의 수명 증대에 매우 유용하겠다고 하겠다. 또, 본 발명의 화합물은 의료용, 형광증백제, 사진용, UV 흡수제, 레이저 색소, 컬러 필터용 염료, 색 변환 필터 등에도 적용 가능하다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서 용이하게 이루어질 수 있다.

专利名称(译)	金属化合物和含有它的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020070074095A	公开(公告)日	2007-07-12
申请号	KR1020060001822	申请日	2006-01-06
[标]申请(专利权)人(译)	汉阳大学校产学协力团 三星电子株式会社		
申请(专利权)人(译)	汉阳大学产学合作基金会 三星电子有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	汉阳大学产学合作基金会 三星电子有限公司		
[标]发明人	SUH DONG HACK 서동학 LIM JIN SOO 임진수 KIM JI HO 김지호 CHOI SUN HYUN 최순현		
发明人	서동학 임진수 김지호 최순현		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0085 C07F15/0033 C09K11/06 H01L51/009 H05B33/14 C09K2211/185 H01L51/5016 Y10S428/917		
其他公开文献	KR100783711B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及具有发光性的金属化合物，其表示为下面的化学式1或化学式6 [化学式1] [化学式6]和包含其的有机电致发光器件。化学式1和化学式6中的M是Ir，并且m是被称为前者的金属，选自Pt，Rh，并且Re和Os是2.然而，m M是Pt可以是1.有机电致发光器件和铱络合物。

