



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월29일
(11) 등록번호 10-0776826
(24) 등록일자 2007년11월08일

(51) Int. Cl.

C07F 15/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0053533

(22) 출원일자 2006년06월14일

심사청구일자 2006년06월14일

(56) 선행기술조사문헌

JP2004161661 A

JP2004168756 A

JP2004238379 A

US20050253135 A1

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

양대륙

서울 성북구 길음1동 삼성래미안1차아파트

김성민

서울 강서구 화곡8동 392-27 살렘하우스 102호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현종철

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 신건일

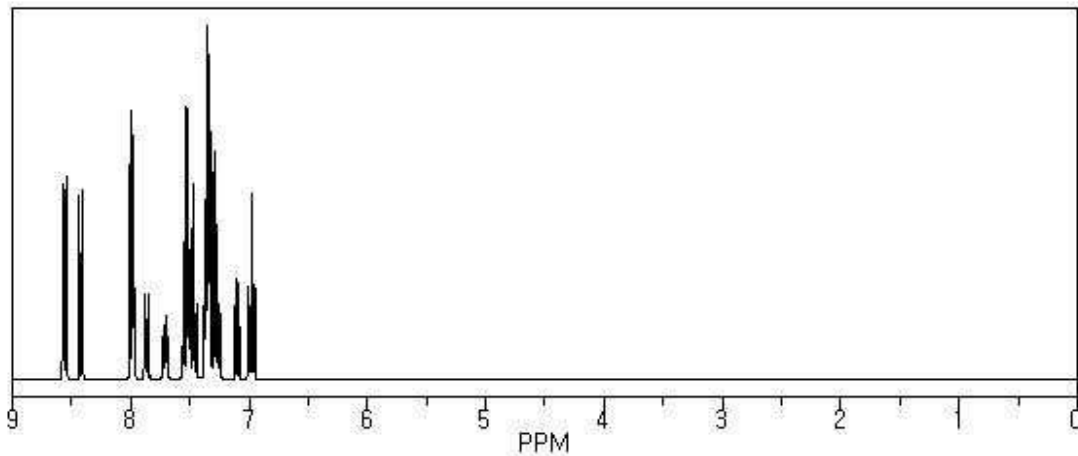
(54) 이리듐 착물의 제조방법

(57) 요약

이리듐 착물의 제조방법이 제공된다.

본 발명에 따른 이리듐 착물의 제조방법은 반응시간이 빠르기 때문에 공정효율이 우수하며 부산물의 생성이 억제되어 수율이 높다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장지웅

서울 성북구 돈암1동 삼성아파트 102-2203호

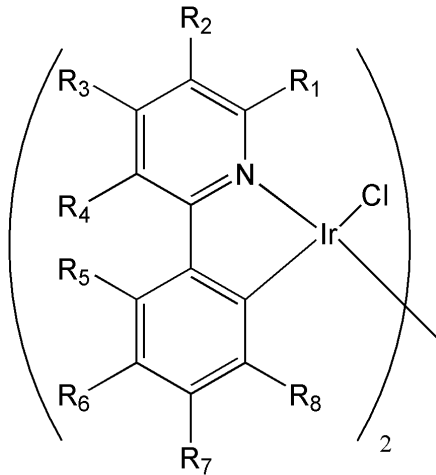
김치식

전북 고창군 공음면 칠암리 칠암 329

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 1의 이리듐 클로라이드 다이머 착물 1몰당 Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염 1 내지 3당량 및 두자리 리간드 2.5 내지 3.5당량을 첨가하고 용매로서, 염화메틸렌, THF, 에틸에테르, 알코올, 물, 아세톤 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용하며, 소정의 반응 온도에서 상기 용매의 증기압과 대기압을 합산한 압력을 초과하는 반응 압력을 유지시키며 반응시키는 단계를 포함하는 이리듐 착물의 제조방법.



(1)

(상기 식 중, $R_1 \sim R_8$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 할로젠원자, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄형 알킬기, 알콕시기 또는 알킬티오기, 탄소수 4 내지 30의 헤테로아릴기, 헤테로아릴알킬기, 헤테로사이클로알킬기 또는 헤테로아릴옥시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아릴알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴옥시기이며, 상기 $R_1 \sim R_8$ 중 선택된 2개 이상은 서로 연결되어 불포화 또는 포화인 헤테로 고리를 형성할 수 있음)

청구항 2

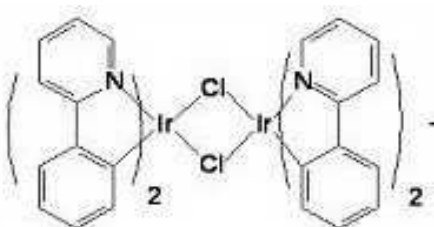
제 1항에 있어서,

상기 반응의 반응 온도는 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 이고, 반응 압력은 $2 \sim 40\text{atm}$ 인 것을 특징으로 하는 이리듐 착물의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 이리듐 클로라이드 다이머 착물은 하기 식 2의 화합물인 것을 특징으로 하는 이리듐 착물의 제조방법.



(2)

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 두자리 리간드는 1-페닐 이소퀴놀린, 페닐 피라졸, 피콜린산, 1-(2-히드록시페닐)피라졸 및 8-히드록시퀴놀린으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이리듐 착물의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 Ag^+ 염은 실버트리플루오로아세틸설페이트인 것을 특징으로 하는 이리듐 착물의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 반응시간은 4 내지 16시간인 것을 특징으로 하는 이리듐 착물의 제조방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이리듐 클로라이드 다이머 착물 1몰당 Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염 1 내지 3당량을 먼저 반응시켜 반응중간체를 얻은 후, 염화은 또는 염화바륨을 제거한 다음, 두자리 리간드 2.5 내지 3.5당량을 반응시키는 2단계 반응으로 이루어진 것을 특징으로 하는 이리듐 착물의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <2> 본 발명은 이리듐 착물의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 반응시간이 단축되기 때문에 공정효율이 우수하고, 수율이 향상된 이리듐 착물의 제조방법에 관한 것이다.
- <3> 최근 표시장치의 대형화에 따라 공간 점유가 작은 평면표시소자의 요구가 증대되고 있는데, 대표적인 평면표시소자인 액정 디스플레이는 기존의 CRT에 비해 경량화가 가능하다는 장점은 있으나, 시야각(viewing angle)이 제한되고 배면 광(back light)이 반드시 필요하다는 등의 단점을 갖고 있다. 이에 반하여, 새로운 평면표시소자인 유기발광다이오드(organic light emitting diode:OLED)는 자기 발광 현상을 이용한 디스플레이로서, 시야각이 크고, 액정 디스플레이에 비해 경박, 단소해질 수 있으며, 빠른 응답 속도 등의 장점을 가지고 있다.
- <4> 대표적 유기발광다이오드는 1969년 구르니(Gurnee)에 의해서 공지(US3,172,862, US3,173,050)된 이후, 그 성능상의 한계로 인해 다양한 용도에의 사용이 제한되어 왔으나, 1987년 이스트만 코닥사(Eastman Kodak co.)의 다층 구조의 유기 발광 다이오드 발표(C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987); J. Applied Phys., 65, 3610(1989)) 이 후, 기존의 문제점을 극복하면서 빠른 속도의 발전하여 왔다. 현재 유기발광다이오드는 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)이나 무기전계발광소자 디스플레이에 비해 낮은 구동전압(예, 10V이하), 넓은 시야각, 고속 응답성, 고 콘트라스트(contrast) 등의 뛰어난 특징을 갖게됨으로서, 그래픽 디스플레이의 픽셀(pixel), 텔레비전 영상 디스플레이나 표면광원(surface light source)의 픽셀로서 사용될 수 있으며, 휘 수 있는(flexible) 투명 기관 위에도 소자를 형성할 수 있고, 매우 얇고 가볍게 만들 수 있으며, 색감이 좋기 때문에 차세대 평면 디스플레이(flat panel display: FPD)에 적합한 소자로 부상하고 있다.
- <5> 이러한 유기발광다이오드는 정공 주입 전극(양극)인 제 1전극(anode)과 전자 주입 전극(음극)인 제 2전극(cathode) 사이에 형성된 유기 발광층에 각각 전자와 정공을 주입하면 전자와 정공이 결합하여 쌍을 이루어 생성된 엑시톤(exciton)이 여기 상태에서 기저 상태로 떨어지면서 소멸하여 발광하는 소자로, 이때 여기상태가 일중항 여기상태(singlet excited state)를 통하여 기저상태로 떨어지면서 발광하는 것을 형광(fluorescence)이라고 하며, 삼중항 여기상태(triplet excited state)를 통하여 기저상태로 떨어지면서 발광하는 것을 인광(phosphorescence)이라고 한다. 형광의 경우, 일중항 여기상태 확률이 25% 이기 때문에, 발광 효율의 한계가 있는 반면, 인광을 사용한 삼중항은 여기상태 확률이 75%와 일중항 여기상태 25%까지 이용할 수 있으므로 이론적으로는 내부 양자 효율 100%까지 가능하다. 삼중항을 이용한 발광 재료로는 프린스턴 대학, 남캘리포니아 대학 등에서 이리듐 또는 백금 금속 화합물을 이용한 여러 인광 재료들이 발표한바 있으며 [Sergey Lamansky etc. Inorg. Chem., 40, 1704-1711, 2001 and J. Am. Chem. Soc., 123, 4304-4312, 2001], 최근에는 대화면 구현시 요구되는 고효율, 고수명 재료의 필요성에 의해서, 인광재료 개발 및 이를 사용한 소자에 대한 연구가 증대되고

있다.

- <6> 대한민국 등록특허공보 제522702호에는 색순도가 개선된 이리듐 화합물이 개시되어 있으며, 상기 이리듐 화합물은 중간체인 이리듐 클로로다이에머에 과량의 리간드와 탄산칼륨을 혼입하여 반응시킴으로써 제조하는 것으로 기재가 되어 있으나, 반응시간이 48시간으로서 장시간이 소요되고 최종적인 이리듐 화합물의 수율이 50%로서 낮으며, 부산물의 생성을 억제하기 위하여 리간드를 과량으로 사용해야 하기 때문에 공업적으로 이용하기에 가격 경쟁력이 떨어진다는 단점이 있었다.

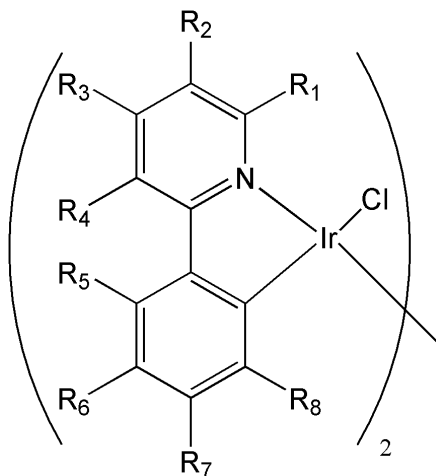
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <7> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 반응시간이 짧아서 공정효율이 우수하며 부반응이 줄어들어 수율이 뛰어난 이리듐 착물의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

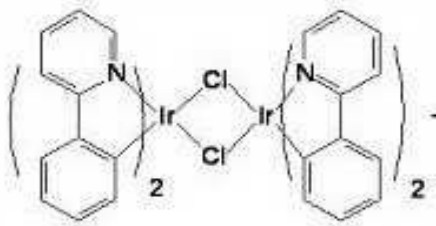
- <8> 본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 하기 화학식 1의 이리듐 클로라이드 다이머 착물 1몰당 Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염 1 내지 3당량 및 두자리 리간드 2.5 내지 3.5당량을 첨가하고 용매로서, 염화메틸렌, THF, 에틸에테르, 알코올, 물, 아세톤 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용하며, 소정의 반응 온도에서 상기 용매의 증기압과 대기압을 합산한 압력을 초과하는 반응 압력을 유지시키며 반응시키는 단계를 포함하는 이리듐 착물의 제조방법을 제공한다.

화학식 1



- <9>
- <10> (상기 식 중, $R_1 \sim R_8$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄형 알킬기, 알콕시기 또는 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 30의 헤테로아릴기, 헤테로아릴알킬기, 헤테로사이클로알킬기 또는 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아릴알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴옥시기이며, 상기 $R_1 \sim R_8$ 중 선택된 2개 이상은 서로 연결되어 불포화 또는 포화인 헤테로 고리를 형성할 수 있음)
- <11> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 반응에 있어서의 반응 온도는 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 이고, 반응 압력은 $2 \sim 40\text{atm}$ 일 수 있다.
- <12> 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 이리듐 클로라이드 다이머 착물은 하기 화학식 2의 화합물일 수 있다.

화학식 2



<13>

<14>

본 발명의 또 다른 실시예에 의하면 상기 두자리 리간드는 1-페닐 이소퀴놀린, 페닐 피라졸, 피콜린산, 1-(2-히드록시페닐)피라졸 및 8-히드록시퀴놀린으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

<15>

본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 상기 Ag^+ 염은 실버트리플루오로아세틸설페이트일 수 있다.

<16>

또한, 상기 반응시간은 4 내지 16시간인 것이 바람직하다.

<17>

본 발명의 또 다른 실시예에 의하면, 본 발명에 따른 제조방법은 상기 이리듐 클로라이드 다이머 착물 1몰당 Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염 1 내지 3당량을 먼저 반응시켜 반응중간체를 얻은 후, 염화은 또는 염화바륨을 제거한 다음, 두자리 리간드 2.5 내지 3.5당량을 반응시키는 2단계 반응으로 이루어진 것이 특히 바람직하다.

<18>

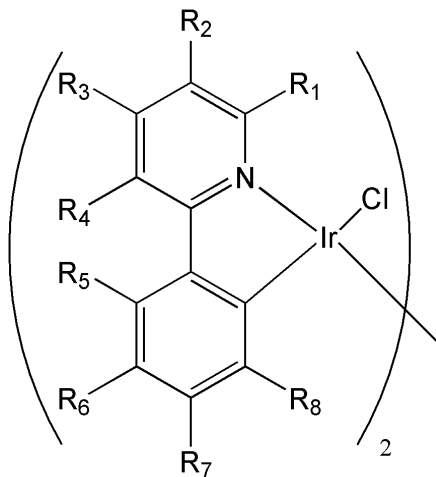
이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

<19>

본 발명에 따른 이리듐 착물의 제조방법은 반응물의 용매에 대한 용해도를 높일 수 있는 용매를 사용하며, 소정의 반응 온도에서의 상기 용매의 증기압과 대기압을 합산한 압력을 초과하는 반응 압력을 유지하는 것에 의해 반응성을 향상시키고, 반응시간을 단축시키는 한편, Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염을 사용함으로써 중간체를 거치도록 하여 부반응을 억제시킴으로써 최종적인 이리듐 착물의 수율을 증가시킬 수 있다는 것을 특징으로 한다.

<20>

본 발명에 반응물로서 사용되는 이리듐 클로라이드 다이머 착물은 페닐피리딘구조를 가지는 리간드 및 염소가 이리듐 원자에 배위가 되어 있는 다이머 착물인 한, 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 하기 식 1의 구조를 가질 수 있다.



<21>

<22>

(상기 식 중, $R_1 \sim R_8$ 은 각각 독립적으로 수소원자, 시아노기, 히드록시기, 티올기, 할로젠원자, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄형 알킬기, 알콕시기 또는 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 30의 헤테로아릴기, 헤테로아릴알킬기, 헤테로사이클로알킬기 또는 헤테로아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 아릴알킬기, 시클로알킬기 또는 아릴옥시기이며, 상기 $R_1 \sim R_8$ 중 선택된 2개 이상은 서로 연결되어 불포화 또는 포화인 헤테로 고리를 형성할 수 있음)

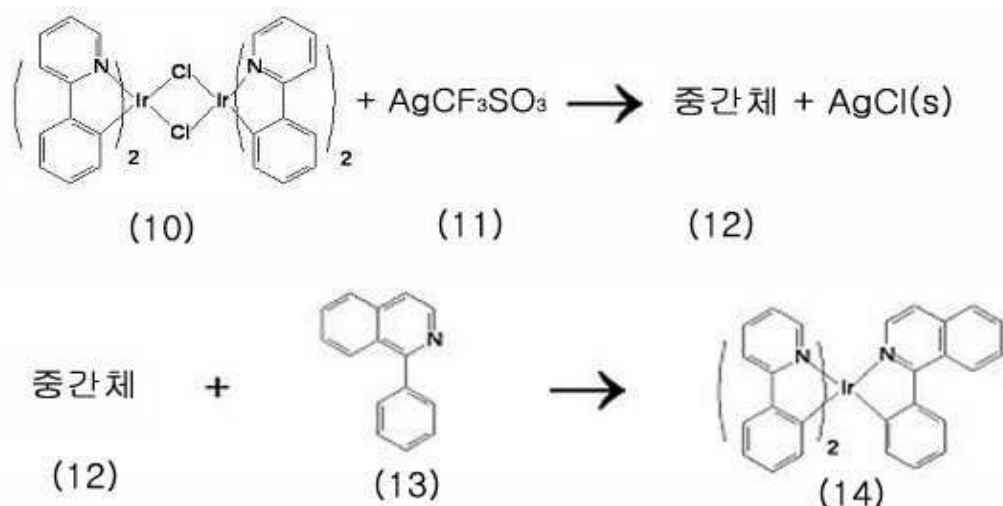
<23>

이미 언급한 바와 같이, 상기 페닐피리딘 구조에 부가되는 작용기들이 상기에서 언급되어 있는 작용기 이외의 것이라 하더라도 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염과 반응함으로써 염화은 또는 염화바륨

및 중간체를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 제한될 이유는 없다.

- <24> 본 발명에 따른 제조방법은 상기 식 1의 이리듐 클로라이드 다이머 착물 1몰당 Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염 1 내지 3당량 및 두자리 리간드 2.5 내지 3.5당량을 첨가하고 용매로서, 염화메틸렌, THF, 에틸에테르, 알코올, 물, 아세톤 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용하여 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는데, 상기 Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염의 사용량이 1 당량 미만인 때에는 염소를 제거하는 단계가 불충분하여 원하는 중간체의 생성물이 떨어지고, 3 당량을 초과하는 때에는 너무 과량이기 때문에 공정효율상 유리하지 않다.
- <25> 또한, 상기 두자리 리간드의 사용량이 2.5 당량 미만이면 최종적인 이리듐 착물의 수율이 낮을 염려가 있고, 3.5 당량을 초과하는 때에는 사용량이 과량이기 때문에 공정효율면에서 유리하지 않다.
- <26> 한편, 상기 용매는 상기 이리듐 클로라이드 다이머 착물, Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염 또는 두자리 리간드 중의 어느 하나 이상을 용해시킬 수 있는 용매인 한 특별히 제한되는 것은 아니며, 상기 반응물들을 잘 용해시킬 수 있는 것일 수록 반응속도 측면에서 바람직하다.
- <27> 본 반응에서는 활성화 에너지를 공급하기 위하여 가열을 할 필요가 있고 가열시의 반응 온도는 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직한데, 60°C 미만인 때에는 반응이 제대로 진행되지 않을 염려가 있고, 100°C 를 초과하는 때에는 공정 효율면에서 바람직하지 않으며 용매의 증기압이 너무 높아질 염려가 있다.
- <28> 한편, 본 반응에서는 특정된 반응 온도에서 당해 용매의 증기압과 대기압을 합산한 압력을 초과하는 반응 압력을 유지시킴으로써 반응성을 향상시킬 필요가 있는데, 밀폐 시스템에서는 반응 용기 내에 질소를 충전하여 대기압 또는 소정의 압력 상태로 조절한 후에 가열을 함에 따라 용매가 증발하면서 압력이 상승하여 당해 반응 온도에서 당해 용매의 증기압과 대기압을 합산한 압력을 초과하는 반응 압력이 저절로 맞추어 지기 때문에 별도의 압력을 가할 필요가 없지만, 연속 공정시에는 별도의 압력을 가할 필요가 있다.
- <29> 각 용매에 대하여 소정의 반응 온도에서의 증기압을 살펴보면 염화메틸렌의 경우 90°C 에서의 증기압은 4.44기압이고, THF의 경우에는 2.5×10^{-27} 기압이며, 디글라이ムの 경우 1.82×10^{-5} 기압, 에탄올의 경우 1.55기압, 물의 경우 0.69기압, 아세톤의 경우 2.81기압이고 글리세롤의 경우에는 1.18×10^{-4} 기압이다. 한편, 질소의 경우에는 밀폐된 용기내에 충전되어 있는 대기압 상태의 질소의 경우에는 90°C 로 승온시키는 경우 약 1.33기압이 된다. 따라서, 예를 들어 반응 온도가 90°C 이고 용매가 아세톤이며, 밀폐된 반응 용기 내에 대기압상태의 질소를 충전한 경우에 상기 90°C 에서의 반응 압력은 4.14 기압이 되며, 이는 대기압과 상기 90°C 에서의 반응 용매인 아세톤의 증기압인 2.81 기압을 합산한 압력인 3.81 기압을 초과하는 압력에 해당하므로 본 발명에 따른 제조방법에 적합한 반응 압력이 된다.
- <30> 본 발명에서 사용되는 두자리 리간드는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것인한 특별한 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 1-페닐 이소퀴놀린, 페닐 피라졸, 피콜린산, 1-(2-히드록시페닐)피라졸 및 8-히드록시퀴놀린으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.
- <31> 본 발명에서 사용되는 상기 Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염은 염소와 비가역적으로 반응하는 대표적인 물질로서, 상기와 같이 염소와 비가역적으로 반응하는 Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염인 한, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 Ag^+ 염으로는 실버트리플루오로아세틸설페이트를 사용할 수 있다.
- <32> 본 발명에 따른 제조방법은 반응시간이 종래의 제조방법에 비하여 단시간이라는 것을 특징으로 하는데, 반응시간은 4 내지 16시간일 수 있으며, 바람직하게는 12시간이다. 상기 반응시간이 4시간 미만인 때에는 반응이 제대로 완료되지 않을 수 있고, 16시간을 초과하는 때에는 공정효율이 떨어질 염려가 있다.
- <33> 본 발명에 따른 제조방법은, 상기 이리듐 클로라이드 다이머 착물 1몰당 Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염 1 내지 3당량을 먼저 반응시켜 반응중간체를 얻은 후, 염화은 또는 염화바륨을 제거한 다음, 두자리 리간드 2.5 내지 3.5당량을 반응시키는 2단계 반응으로 이루어진 것이 특히 바람직한데, 이 경우에는 반응중간체를 얻는 1단계 반응이 비가역적인 반응이기 때문에 우선 1단계 반응을 진행시켜 반응의 선택성을 증가시킨 후 두자리 리간드를 반응시키는 단계를 2차적으로 진행시킴으로써 반응시간을 단축시키고 반응수율을 향상시킬 수 있다.
- <34> 본 발명에 따른 제조방법 중 2 단계로 나누어 반응시키는 경우의 반응식의 예시를 이하의 반응식 1에 도시하였다. 하기 반응식은 이해의 편의를 위한 것이며 본 발명에 따른 제조방법을 제한하는 것은 아니다.

반응식 1



<35>

<36> 첫 번째 단계에서 이리듐 클로라이드 다이머 착물(10)에 실버트리플루오로아세틸설페이트(11)를 넣어주는데 이때의 반응 속도를 높이기 위해서 상기 실버트리플루오로아세틸설페이트의 당량을 조금 높게 넣어주어도 된다. 용매는 아세톤을 사용할 경우 상기 이리듐 클로라이드 다이머 착물(10)은 서스펜션 상태로 존재하고 상기 실버트리플루오로아세틸설페이트(11)는 완전히 용해된다. 압력은 질소를 이용하여 가압함으로써 조절하면 되지만 질소를 충전한 상태에서 밀폐형 반응기를 사용하게 되면 온도가 증가함에 따라 반응 용기 내의 압력이 증가하기 때문에 반응 압력은 상기 용매의 증기압과 대기압을 합산한 압력을 초과하는 압력으로 유지시킬 수 있다.

<37> 본 반응에서는 활성화 에너지를 공급하기 위하여 반응 온도는 60~100℃의 범위이면 충분하며, 상기 첫 번째 단계의 반응시간은 상기 이리듐 클로라이드 다이머 착물(10)이 중간체(12)로 전환되기에 충분한 시간을 확보해야 할 필요가 있는데, 상기 반응 온도에 따라 다르지만 약 2시간 내지 8시간이면 충분하다.

<38> 두 번째 단계에서는 고체가 된 염화은을 제거하고 남은 중간체(12) 1-페닐이소퀴놀린(1-phenyl isoquinoline, piq, 13)과 반응시켜 최종적인 이리듐 착물(14)을 합성하는 단계이다. 첫 번째 단계에서 나온 염화은의 경우에는 더 이상 반응에 참여하지 않으므로 제거를 하지 않아도 되지만 반응속도에 영향을 미칠 여지가 있으므로 제거하는 것이 바람직하며, 본 단계의 반응시간은 2 내지 8시간이면 충분하므로 본 발명에 따른 이리듐 착물의 제조방법의 총 반응시간은 4 내지 16시간으로서 종래의 이리듐 착물의 제조방법에 따른 반응시간보다 짧기 때문에 공정효율면에서 매우 유리하다는 장점이 있다.

<39> 이미 언급한 바와 같이, 본 발명에 사용되는 용매는 반응물들을 잘 용해시킬 수 있는 한, 특별히 제한되지 않으며 예를 들어 염화메틸렌, THF, 에틸에테르, 알코올, 물, 아세톤 또는 글리세롤을 사용할 수 있다. 하기 표 1에는 상기 이리듐 클로라이드 다이머 착물(10), 실버트리플루오로아세틸설페이트(11) 및 1-페닐이소퀴놀린(13)의 각 용매에 대한 대략적인 용해도를 나타내었다.

표 1

<40>

용매	이리듐 클로라이드 다이머 착물	실버트리플루오로 아세틸설페이트	1-페닐이소퀴놀린
염화메틸렌	△	X	0
THF	△	X	0
에틸에테르	△	X	0
알코올	X	0	0
물	X	0	X
아세톤	△	0	0
글리세롤	X	0	X

- <41> 0: 용해도가 높음, △: 일부 용해됨, X: 용해되지 않음
- <42> 상기 표 1에서 보면 아세톤의 경우가 가장 용해도가 높다는 것을 확인할 수 있으며, 끓는점이 낮다는 문제가 있지만, 밀폐된 용기 내에서 반응을 시키거나 연속 공정 하에서 압력을 적절히 가해주는 경우에는 끓는점이 낮은 문제는 해결할 수 있다.
- <43> 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.
- <44> 실시예 1
- <45> 밀폐된 반응용기에 상기 구조식 10의 페닐피리딘 이리듐 클로라이드 다이머 (0.5 g, 0.47 mmol), 1-페닐 이소퀴놀린 (0.29 g, 1.4 mmol), AgCF_3SO_3 (0.34 g, 1.4 mmol)를 넣고 질소 충전한 후, 25 mL의 글리세롤을 넣었다. 질소를 20 bar의 압력으로 반응기 내부에 충전하고, 90℃로 4 시간 동안 반응을 진행시킨 후, 고체 AgCl을 여과하여 분리하였다. 물과 메탄올로 세척을 진행한 후, 염화메틸렌에 함성물을 녹여 AgCl을 다시 여과하고, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여, 총 110 mg의 생성물을 얻었다. 그 중 순수한 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{piq})$ 의 수율은 70 %였으며 상기 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{piq})$ 에 대한 H-NMR 데이터를 도 1에 도시하였다. 본 실시예 1에서의 반응 압력을 계산하면 질소의 압력 기여분이 약 26.25 기압이고 글리세롤의 증기압 기여분이 1.18×10^{-4} 이므로 이들을 합산하여 약 26기압이 된다.
- <46> 실시예 2
- <47> 반응용기에 상기 구조식 10의 페닐피리딘 이리듐 클로라이드 다이머 (0.5 g, 0.47 mmol), 1-페닐 이소퀴놀린 (0.29 g, 1.4 mmol), AgCF_3SO_3 (0.34 g, 1.4 mmol)를 넣고 질소 충전한 후 25 mL의 아세톤을 넣었다. 질소를 20 bar의 압력으로 반응기 내부에 충전하고, 100℃로 4 시간 진행 후, 고체 AgCl을 여과하여 분리하였다. 물과 메탄올로 세척을 진행한 후, 염화메틸렌에 함성물을 녹여 AgCl을 다시 여과하고, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 총 150 mg의 생성물을 얻었다. 그 중 순수한 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{piq})$ 의 수율은 65 %였다. 본 실시예 2에서의 반응 압력을 계산하면 질소의 압력 기여분이 약 26.25 기압이고 아세톤의 증기압 기여분이 약 2.81 기압 이므로 이들을 합산하여 약 29기압이 된다.
- <48> 실시예 3
- <49> 반응용기에 상기 구조식 10의 페닐피리딘 이리듐 클로라이드 다이머 (0.5 g, 0.47 mmol), AgCF_3SO_3 (0.34 g, 1.4 mmol)를 넣고 질소 충전한 후, 25 mL의 염화메틸렌을 넣었다. 질소를 20 bar의 압력으로 반응기 내부에 충전하고, 90℃로 2 시간 진행 후, 고체 AgCl을 여과하여 분리하였다. 염화메틸렌을 모두 증발시키고, 1-페닐 이소퀴놀린 (0.29 g, 1.4 mmol)과 50 mL의 아세톤을 반응용기에 첨가한 후, 질소를 20 bar의 압력으로 반응기 내부에 충전하고 90℃로 2 시간 진행 후, 고체 AgCl을 여과하여 분리하였다. 다음으로 물과 메탄올로 세척을 진행한 후, 염화메틸렌에 함성물을 녹여 AgCl을 다시 여과하고, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 총 60 mg의 생성물을 얻었다. 그 중 순수한 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{piq})$ 의 수율은 75 %였다.본 실시예 3에서의 반응 압력을 계산하면 질소의 압력 기여분이 약 26.25 기압이고 염화메틸렌의 증기압 기여분이 약 4.44 기압이므로 이들을 합산하여 약 31기압이 된다.
- <50> 실시예 4
- <51> 20 bar의 압력으로 질소를 충전한 것 대신에 10bar의 압력으로 질소를 충전한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{piq})$ 를 제조하였으며, 그 수율은 68 %였다. 본 실시예 4에서의 반응 압력을 계산하면 질소의 압력 기여분이 약 13.12 기압이고 글리세롤의 증기압 기여분이 1.18×10^{-4} 이므로 이들을 합산하여 약 13기압이 된다
- <52> 비교예 1
- <53> 실온에서 글리세롤(50ml)에 질소를 주입하며 30분간 교반한 뒤에, 상기 구조식 10의 페닐피리딘 이리듐 클로라이드 다이머 (0.5 g, 0.47 mmol), 1-페닐 이소퀴놀린 (0.487 g, 2.35 mmol)을 넣고, 염기로 2N의 K_2CO_3 (5ml)를 부가하였다. 질소분위기 하에서 반응 혼합물을 48시간 동안 가열하면서 교반하며 반응을 진행시킨 후에 상기 반

응결과물을 고진공 감압증류로 용매를 1/2정도 제거한 뒤 물을 첨가하여 고체화한 다음 여과하였다. 이를 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 200mg의 생성물을 얻었으며, 그 중 순수한 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{piq})$ 의 수율은 45%였다.

<54> 비교예 2

<55> 개방된 반응용기에 상기 구조식 10의 페닐피리딘 이리듐 클로라이드 다이머 (0.5 g, 0.47 mmol), 1-페닐 이소퀴놀린 (0.29 g, 1.4 mmol), AgCF_3SO_3 (0.34 g, 1.4 mmol)를 넣고 질소 충전한 후, 25 mL의 글리세롤을 넣었다. 질소 분위기에서 90℃로 4 시간 진행 후, 고체 AgCl 을 여과하여 분리하였다. 물과 메탄올로 세척을 진행한 후, 염화메틸렌에 녹여 합성물을 녹여 AgCl 을 다시 여과하고 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하였다. 본 비교예에서는 $\text{Ir(ppy)}_2(\text{piq})$ 을 얻을 수 없었다.

<56> 비교예 1의 경우에는 통상적인 종래의 제조방법에 따라 Ag^+ 염 또는 Ba^{2+} 염을 사용하지 않고 압력을 가하지 않으며 반응시킨 예이고, 비교예 2의 경우는 실시예 1과 동일한 반응물을 사용하되 가압을 하지 않은 예이다. 상기 실시예 및 비교예를 살펴보면, 본 발명에 따른 이리듐 착물의 제조방법은 반응시간이 신속하며 반응수율이 높다는 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 1과 비교예 2를 비교하면 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 당해 반응 온도에서의 당해 용매의 증기압과 대기압을 합산한 압력 이상의 반응 압력을 유지하는 것이 필수적이라는 것도 확인 가능하다.

<57> 또한, 비교예의 경우에는 두자리 리간드의 사용량이 이리듐 클로라이드 다이머 착물의 5 당량에 해당하지만 본 발명에서는 3 당량 정도만 사용하더라도 반응이 원활히 진행되기 때문에 제조단가를 절감할 수 있다는 장점도 있다.

발명의 효과

<58> 상기에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 이리듐 착물의 제조방법은 반응시간이 빠르기 때문에 공정효율이 우수하며 부산물의 생성이 억제되어 수율이 높다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 실시예 1에 의해 제조된 이리듐 착물에 대한 NMR 스펙트럼이다.

도면

도면1

