



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년03월14일  
 (11) 등록번호 10-1113313  
 (24) 등록일자 2012년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09K 11/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)  
 C08F 126/12 (2006.01) C08F 130/04 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-0074160  
 (22) 출원일자 2009년08월12일  
 심사청구일자 2009년08월12일  
 (65) 공개번호 10-2011-0016580  
 (43) 공개일자 2011년02월18일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2007294720 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**광주과학기술원**  
 광주광역시 북구 첨단과기로 123 (오룡동)  
 (72) 발명자  
**이재석**  
 광주광역시 북구 첨단과기로 123, 신소재공학과  
 (오룡동, 광주과학기술원)  
**강남구**  
 광주광역시 북구 첨단과기로 123, 신소재공학과  
 (오룡동, 광주과학기술원)  
 (74) 대리인  
**특허법인이상**

전체 청구항 수 : 총 4 항

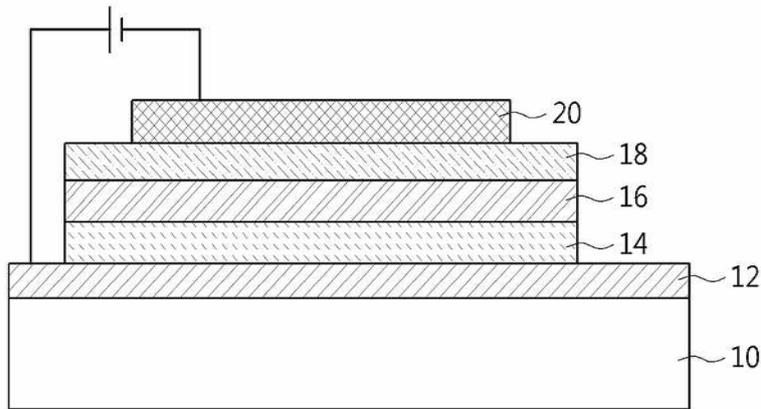
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **청색 발광 이리듐 착물, 이리듐 착물 단량체, 인광 고분자 및 이를 이용한 유기전계발광소자**

**(57) 요약**

청색 발광 이리듐 착물, 이리듐 착물 단량체, 인광 고분자 및 이를 이용한 유기전계발광소자를 제공한다. 청색 발광 이리듐 착물은 트리아졸 또는 테트라졸과 같은 낮은 전자밀도 구조의 리간드를 함유하며, 중합이 가능한 비닐기를 갖는 리간드를 함유한 이리듐 착물 단량체는 카바졸 유도체와의 중합반응에 의해 청색 인광 고분자를 형성한다. 유기전계발광소자는 제1 전극과 제2 전극 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 적층되어 있는 발광층을 구비하며, 상기 발광층은 상술한 이리듐 착물 또는 이리듐 착물을 함유한 고분자를 포함한다.

**대표도** - 도12



특허청구의 범위

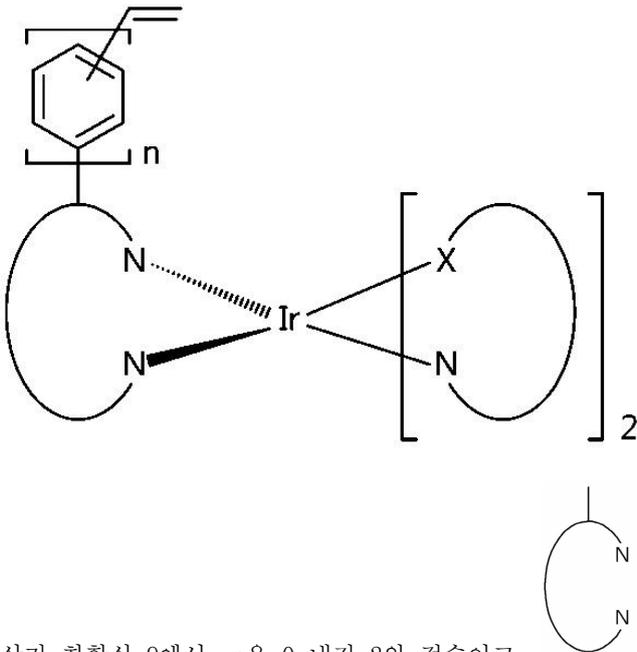
청구항 1

삭제

청구항 2

하기 화학식 9로 표시되는 이리듐 착물 단량체.

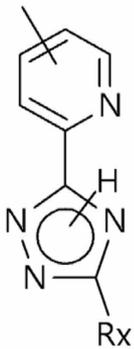
[화학식 9]



상기 화학식 9에서, n은 0 내지 2의 정수이고, 어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

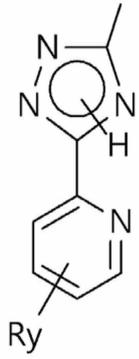
는 하기 화학식 10 내지 12로 표시되는 화합물로 이루어

[화학식 10]



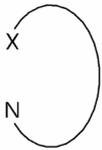
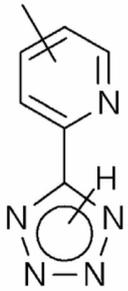
상기 화학식 10에서, Rx는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 트리플루오로메틸기이다.

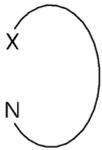
[화학식 11]



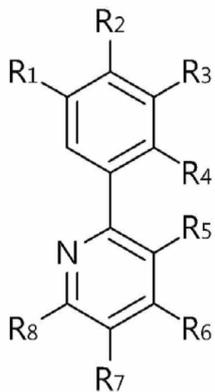
상기 화학식 11에서, Ry는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 아민기(-NR' R", 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)이다.

[화학식 12]



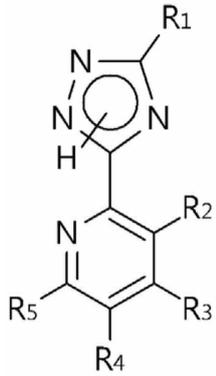
또한,  은 하기 화학식 6 내지 8로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

[화학식 6]



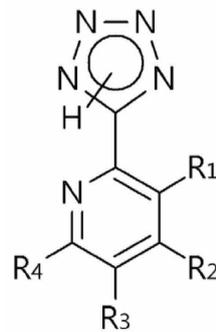
상기 화학식 6에서, R1 내지 R4는 서로에 관계없이 플루오린 또는 시아노기이며, R5 내지 R8은 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR' R", 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)이다.

[화학식 7]



상기 화학식 7에서, R1은 수소, C1-C20의 알킬기 또는 트리플루오로메틸기이며, R2 내지 R5는 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR' R", 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)이다.

[화학식 8]

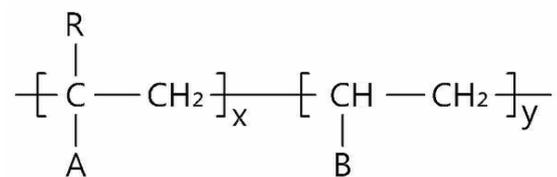


상기 화학식 8에서, R1 내지 R4는 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR' R", 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)이다.

### 청구항 3

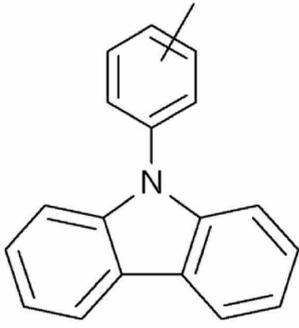
하기 화학식 13으로 표시되는 인광 고분자.

[화학식 13]

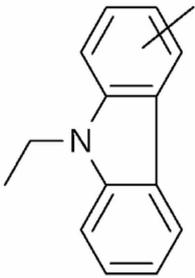


상기 화학식 13에서, R은 수소 또는, C1-C10의 알킬기이며,  $2 \leq x+y \leq 100$ 이고, y는 1 이상, 99 이하의 정수이다. A는 하기 화학식 14 내지 17로 표시되는 카바졸 유도체들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, B는 하기 화학식 18로 표시되는 이리듐 착물이다.

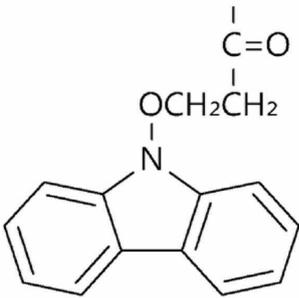
[화학식 14]



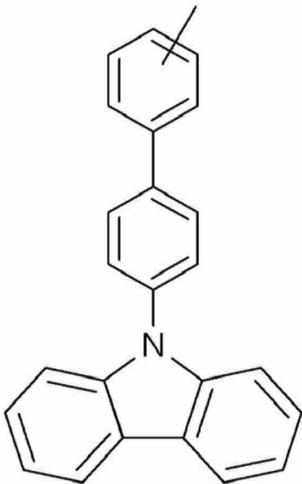
[화학식 15]



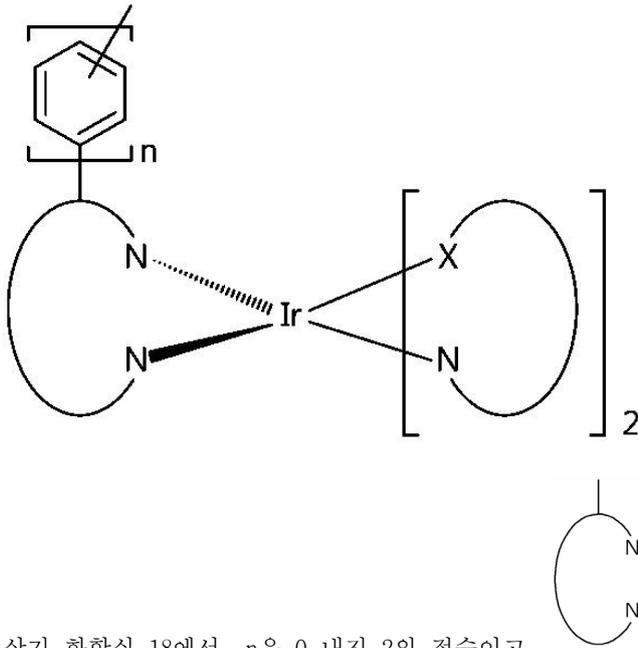
[화학식 16]



[화학식 17]



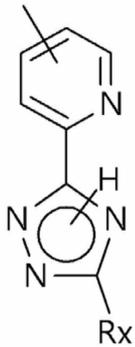
[화학식 18]



상기 화학식 18에서, n은 0 내지 2의 정수이고, 어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

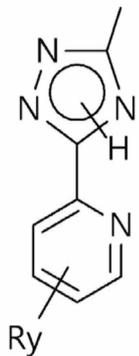
는 하기 화학식 10 내지 12로 표시되는 화합물로 이루

[화학식 10]



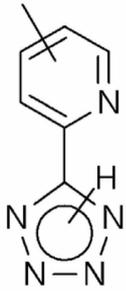
상기 화학식 10에서, Rx는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 트리플루오로메틸기이다.

[화학식 11]



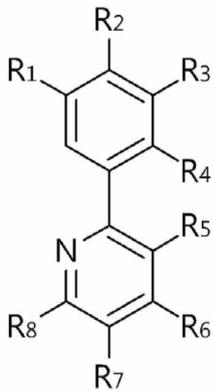
상기 화학식 11에서, Ry는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 아민기(-NR' R", 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)이다.

[화학식 12]



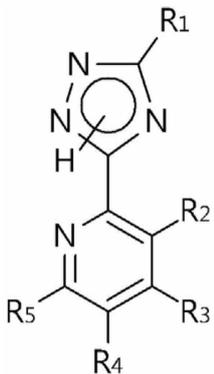
또한,  은 하기 화학식 6 내지 8로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나이다.

[화학식 6]



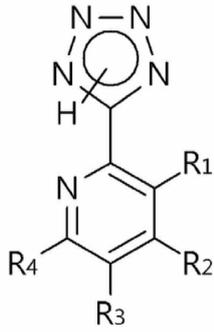
상기 화학식 6에서, R1 내지 R4는 서로에 관계없이 플루오린 또는 시아노기이며, R5 내지 R8은 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR' R", 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)이다.

[화학식 7]



상기 화학식 7에서, R1은 수소, C1-C20의 알킬기 또는 트리플루오로메틸기이며, R2 내지 R5는 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR' R", 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)이다.

[화학식 8]



상기 화학식 8에서, R1 내지 R4는 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR' R'', 여기서 R' 및 R''는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)이다.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제1 전극과, 상기 제1 전극과 대향적으로 형성된 제2 전극 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 적층되어 있는 발광층을 구비하되,

상기 발광층은 제3항의 인광 고분자를 포함하는 유기전계발광소자.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 제1 전극과 발광층 사이로 정공전달층과, 상기 발광층과 제2 전극 사이로 전자전달층을 더 포함하는 유기전계발광소자.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 이리듐 착물 및 이를 이용한 유기전계발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 청색 발광 이리듐 착물과 이를 이용하여 형성된 청색 인광 고분자 및 유기전계발광소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 전계발광소자(Electroluminescence device)는 백라이트가 필요 없고, 응답속도가 빠를 뿐만 아니라, 자발광 소자이므로 휘도 및 시야각 특성이 우수하며, 특히 유기전계발광소자는 박막 및 구부릴 수 있는 형태로의 소자 제작이 가능하고, 막 제작 기술에 의한 패턴 형성과 대량 생산이 용이할 뿐만 아니라, 구동 전압이 낮고 이론적으로 가시영역에서의 모든 색상의 발광이 가능한 장점이 있다. 따라서, 이러한 유기 발광소자에 사용되는 발광 재료를 개발하기 위한 노력이 계속되고 있으며, 그 일환으로 발광 효율이 우수한 인광 특성을 보이는 단분자 형태의 이리듐 착물에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다. 다만, 청색 발광 재료는 넓은 밴드 갭을 유지해야 하므로 녹색 및 적색에 비해서 합성 및 구동이 어렵다. 따라서 유기전계발광소자가 천연색 평면표시소자로 실용화되기 위해서는 향상된 효율과 색상 및 안정성을 가지는 청색발광물질의 지속적 개발이 필요한 것이다.

**발명의 내용**

**해결하고자 하는 과제**

[0003] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 청색 발광 이리듐 착물 및 상기 이리듐 착물을 함유하며 안정성과 효

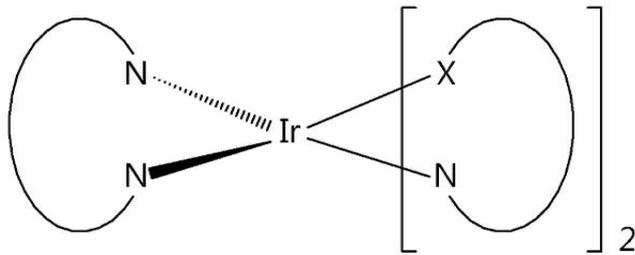
율이 향상된 청색 인광 고분자를 제공함에 있다.

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 청색 발광 이리듐 착물 또는 상기 이리듐 착물을 함유하는 청색 인광 고분자를 포함하는 유기전계발광소자를 제공함에 있다.

**과제 해결수단**

[0005] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 이리듐 착물을 제공한다. 상기 이리듐 착물은 하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 착물일 수 있다.

**화학식 1**

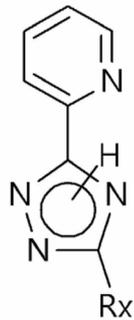


[0006]



[0007] 상기 화학식 1에서,  는 하기 화학식 2 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

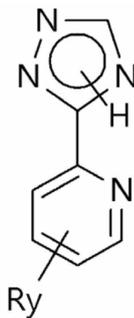
**화학식 2**



[0008]

[0009] 상기 화학식 2에서, Rx는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 트리플루오로메틸기일 수 있다.

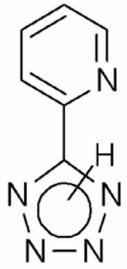
**화학식 3**



[0010]

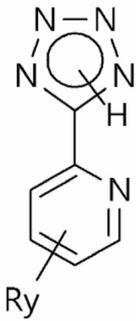
[0011] 상기 화학식 3에서, Ry는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 아민기(-NR' R'' , 여기서 R' 및 R'' 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.

화학식 4



[0012]

화학식 5

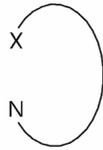


[0013]

[0014] 상기 화학식 5에서, Ry는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 아민기(-NR' R" , 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.

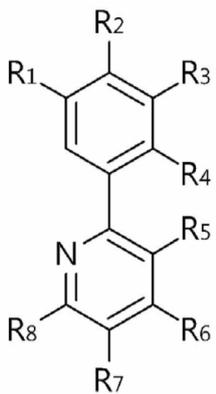
[0015]

상기 화학식 1에서,  
는 하나일 수 있다.



는 하기 화학식 6내지 8로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어

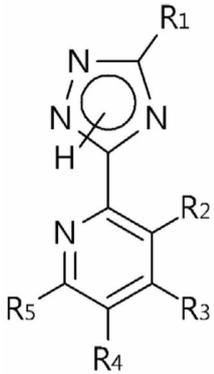
화학식 6



[0016]

[0017] 상기 화학식 6에서, R1 내지 R4는 서로에 관계없이 플루오린 또는 시아노기일 수 있으며, R5 내지 R8은 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR' R" , 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.

화학식 7

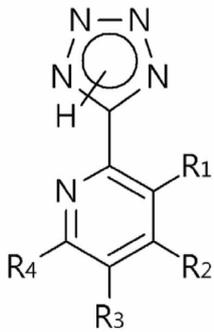


[0018]

[0019]

상기 화학식 7에서, R1은 수소, C1-C20의 알킬기 또는 트리플루오로메틸기일 수 있으며, R2 내지 R5는 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR' R'', 여기서 R' 및 R''는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.

화학식 8



[0020]

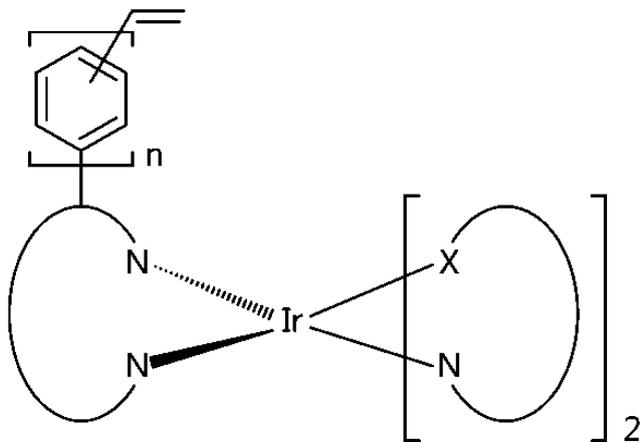
[0021]

상기 화학식 8에서, R1 내지 R4는 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR' R'', 여기서 R' 및 R''는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.

[0022]

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 이리듐 착물 단량체를 제공한다. 상기 이리듐 착물 단량체는 하기 화학식 9로 표시되는 고분자일 수 있다.

화학식 9



[0023]

[0024]

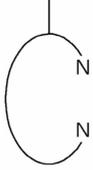
상기 화학식 9에서, n은 0 내지 2의 정수일 수 있으며, 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.



은 상기 화학식 6 내지 8로 표시되는 화합물로

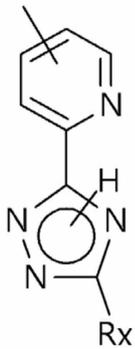
[0025]

또한, 는 하기 화학식 10 내지 12로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.



**화학식 10**

[0026]

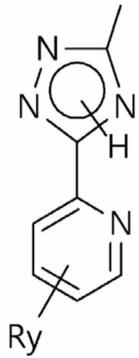


[0027]

상기 화학식 10에서, Rx는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 트리플루오로메틸기일 수 있다.

**화학식 11**

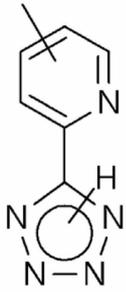
[0028]



[0029]

상기 화학식 11에서, Ry는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 아민기(-NR' R'' , 여기서 R' 및 R'' 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.

화학식 12

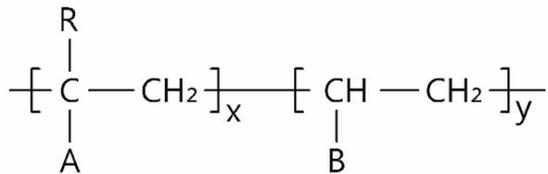


[0030]

[0031]

상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 상술한 이리듐 착물을 함유하는 유기 고분자를 제공한다. 상기 고분자는 하기 화학식 13으로 표시되는 고분자일 수 있다.

화학식 13

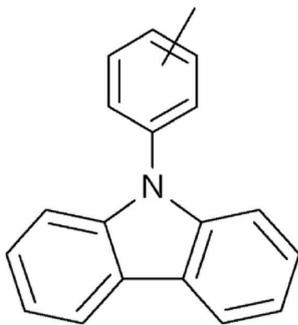


[0032]

[0033]

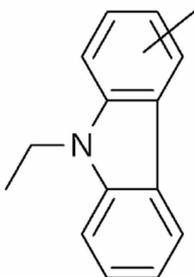
상기 화학식 13에서, R은 수소 또는, C1-C10의 알킬기일 수 있으며,  $2 \leq x+y \leq 100$ 이고, y는 1 이상, 99 이하의 정수이다. A는 하기 화학식 14 내지 17로 표시되는 카바졸 유도체들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, B는 하기 화학식 18로 표시되는 이리듐 착물일 수 있다.

화학식 14



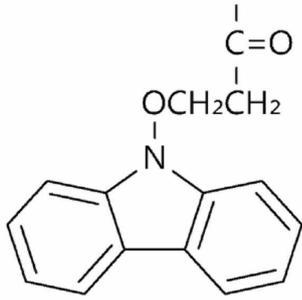
[0034]

화학식 15



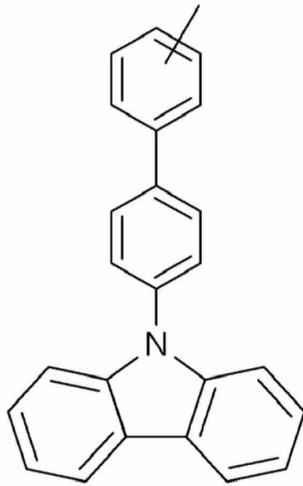
[0035]

화학식 16



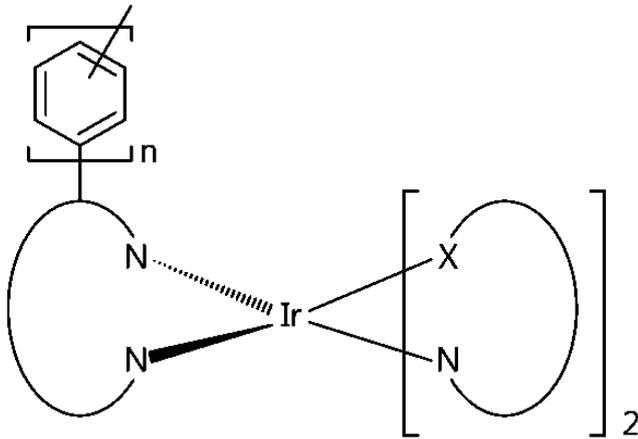
[0036]

화학식 17



[0037]

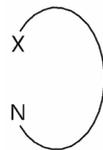
화학식 18



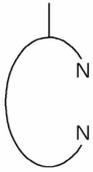
[0038]

[0039]

상기 화학식 18에서, n은 0 내지 2의 정수일 수 있고, 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.



은 상기 화학식 6 내지 8로 표시되는 화합물로



[0040] 또한, 는 상기 화학식 10 내지 12로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0041] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 유기전계발광소자를 제공한다. 상기 유기전계발광소자는 제1 전극과, 상기 제1 전극과 대향적으로 형성된 제2 전극 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 적층되어 있는 발광층을 구비하며, 상기 제1 전극과 발광층 사이로 정공전달층과, 상기 발광층과 제2 전극 사이로 전자전달층을 더 포함할 수 있다. 상기 발광층은 상술한 이리듐 착물을 도판트로 포함하거나 상술한 고분자를 발광물질로 포함한다.

**효과**

[0042] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 낮은 전자 밀도를 갖는 리간드를 함유한 이리듐 착물을 함성함으로써 청색 발광 효율을 높이고, 비닐기를 함유한 이리듐 착물 단량체를 카바졸 유도체들과 중합함으로써 유기 발광재료로서의 안정성 및 효율을 향상시킬 수 있다.

[0043] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

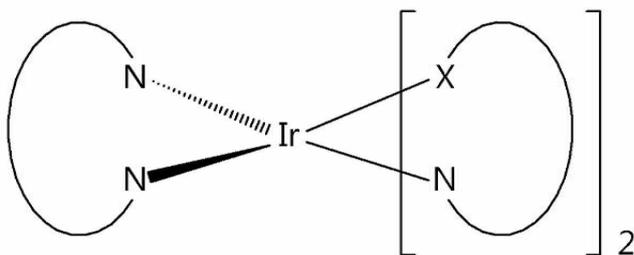
**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0044] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장된 것이다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0045] 실시예 1: 청색 발광 이리듐 착물

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 이리듐 착물은 하기 화학식 1로 표시되는 이리듐 착물일 수 있다.

[0047] [화학식 1]

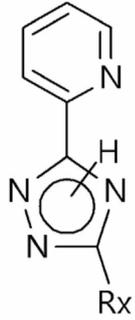


[0048]



[0049] 상기 화학식 1에서, 는 하기 화학식 2 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

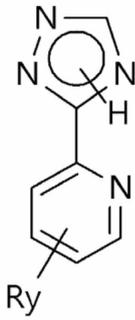
[0050] [화학식 2]



[0051]

[0052] 상기 화학식 2에서, Rx는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 트리플루오로메틸기 일 수 있다.

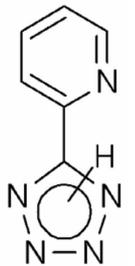
[0053] [화학식 3]



[0054]

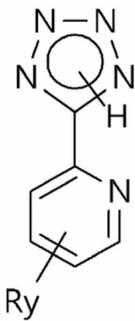
[0055] 상기 화학식 3에서, Ry는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 아민기(-NR' R", 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.

[0056] [화학식 4]



[0057]

[0058] [화학식 5]



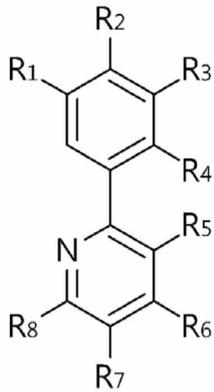
[0059]

[0060] 상기 화학식 5에서, Ry는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 아민기(-NR' R", 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.



[0061] 또한, 상기 화학식 1에서,  는 하기 화학식 6내지 8로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

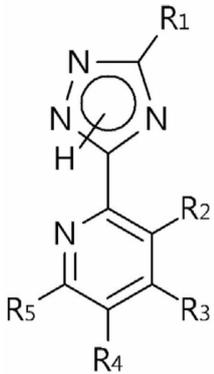
[0062] [화학식 6]



[0063]

[0064] 상기 화학식 6에서, R1 내지 R4는 서로에 관계없이 플루오린 또는 시아노기일 수 있으며, R5 내지 R8은 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR' R", 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.

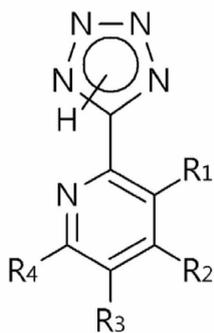
[0065] [화학식 7]



[0066]

[0067] 상기 화학식 7에서, R1은 수소, C1-C20의 알킬기 또는 트리플루오로메틸기일 수 있으며, R2 내지 R5는 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR' R", 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.

[0068] [화학식 8]



[0069]

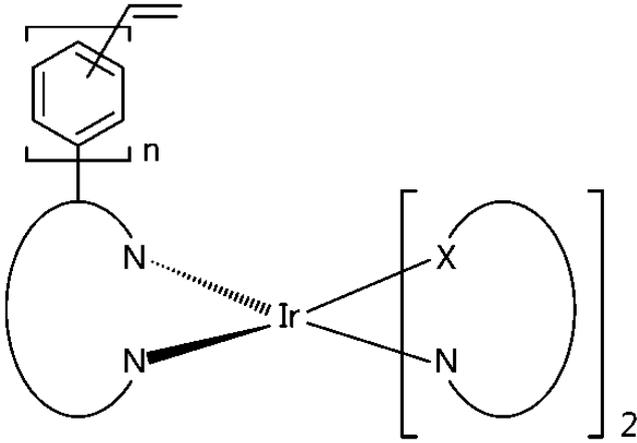
[0070] 상기 화학식 8에서, R1 내지 R4는 서로에 관계없이 수소, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 알콕시기 또는 아민기(-NR

'R', 여기서 R' 및 R" 는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.

[0071] 실시예 2: 청색 발광 이리듐 착물 단량체

[0072] 본 발명의 다른 실시예에 따른 이리듐 착물 단량체는 하기 화학식 9로 표시되는 이리듐 착물 단량체일 수 있다.

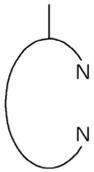
[0073] [화학식 9]



[0074]

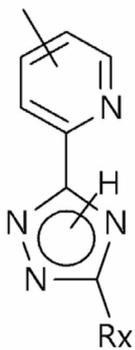


[0075] 상기 화학식 9에서, n은 0 내지 2의 정수일 수 있고, 상기 화학식 6 내지 8로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.



[0076] 또한, 상기 화학식 10 내지 12로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

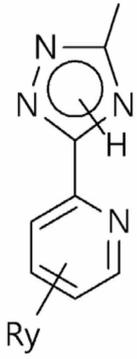
[0077] [화학식 10]



[0078]

[0079] 상기 화학식 10에서, Rx는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 트리플루오로메틸기 일 수 있다.

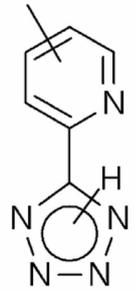
[0080] [화학식 11]



[0081]

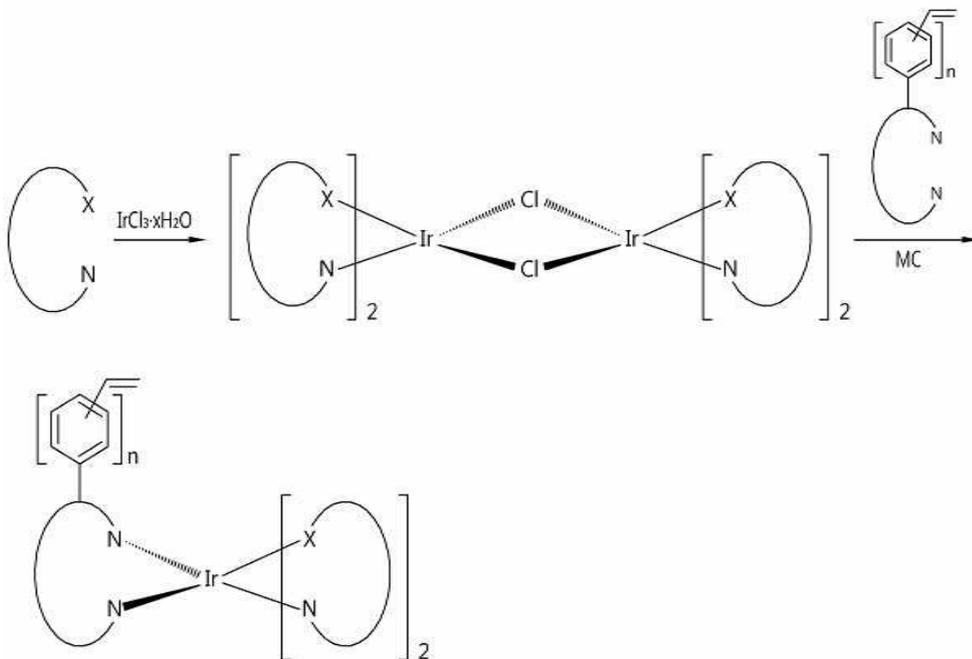
[0082] 상기 화학식 11에서, Ry는 수소, C1-C20인 알킬기, 또는 아민기(-NR' R''), 여기서 R' 및 R''는 서로에 관계없이 수소 또는 C1-C20의 알킬기)일 수 있다.

[0083] [화학식 12]



[0084]

[0085] 상기 화학식 9로 표시되는 이리듐 착물 단량체는 일 예로, 하기의 합성과정을 통해 형성될 수 있다.



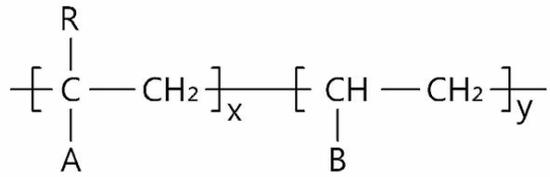
[0086]

[0087] 비닐기를 가지지 않은 리간드와 수화된 삼염화이리듐(IrCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O)을 반응시켜 염소원자를 서로 리간드로 공유하는 이핵(dinuclear) 형태의 중간체를 생성한 후, 상기 중간체를 금속 촉매(metal catalyst: MC) 존재 하에서 비닐기를 가지는 리간드와 반응시켜 상기 화학식 9의 이리듐 착물 단량체를 형성한다.

[0088] 실시예 3: 이리듐 착물을 함유한 청색 발광 고분자

[0089] 본 발명의 다른 실시예 따른 고분자는 하기 화학식 13으로 표시되는 고분자일 수 있다.

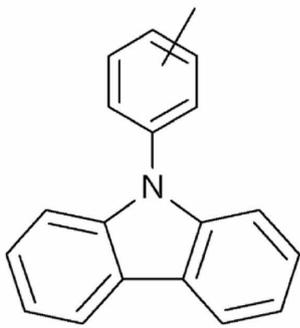
[0090] [화학식 13]



[0091]

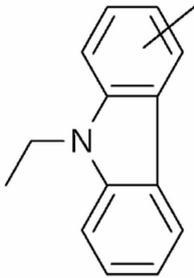
[0092] 상기 화학식 13에서, R은 수소 또는, C1-C10의 알킬기일 수 있으며,  $2 \leq x+y \leq 100$  이고, y는 1 이상, 99 이하의 정수이다. A는 하기 화학식 14 내지 17로 표시되는 카바졸 유도체들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, B는 하기 화학식 18로 표시되는 이리듐 착물일 수 있다.

[0093] [화학식 14]



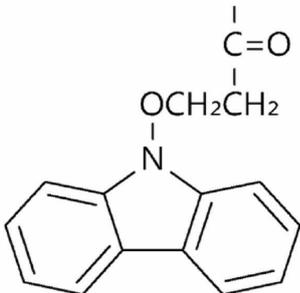
[0094]

[0095] [화학식 15]



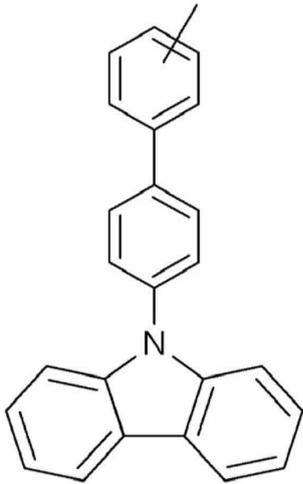
[0096]

[0097] [화학식 16]



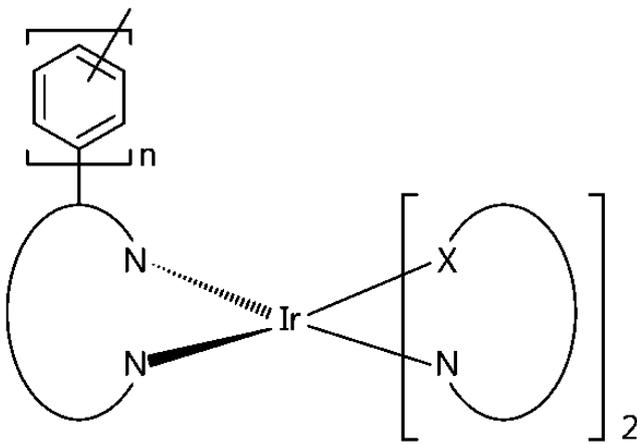
[0098]

[0099] [화학식 17]

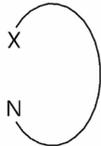


[0100]

[0101] [화학식 18]



[0102]

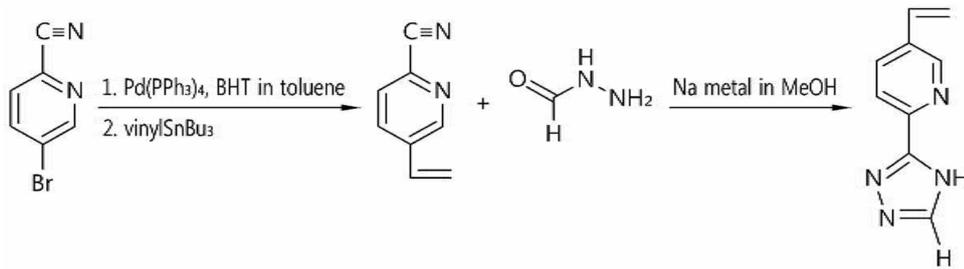
[0103] 상기 화학식 18에서, n은 0 내지 2의 정수일 수 있고, 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.  은 상기 화학식 6 내지 8로 표시되는 화합물로

[0104] 또한,  는 상기 화학식 10 내지 12로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0105] 상기 화학식 13으로 표시되는 고분자는 카바졸 유도체와 이리듐 착물 단량체를 공중합하여 제조할 수 있다. 일 예로, 상기 공중합은 비닐기를 가지며 상기 화학식 14 내지 17로 표시되는 카바졸 유도체들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 화합물과 상기 화학식 9로 표시되는 이리듐 착물을 라디칼 개시제와 함께 유기 용매에 넣어 라디칼 중합반응을 일으켜 수행할 수 있다. 상기 라디칼 개시제로는 AIBN(2,2'-azobis(isobutyronitrile)) 또는 BPO(benzoyl-peroxide) 등이 사용될 수 있으며, 상기 유기용매로는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran: THF), 톨루엔(toluene), 디옥세인(dioxane) 또는 자일렌(xylene) 등이 사용될 수 있다.

[0106] <리간드 합성예 1: 2-(4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-비닐 피리딘의 합성>

**반응식 1**



[0107] (1-1) (1-2) (1-3) (1-4)

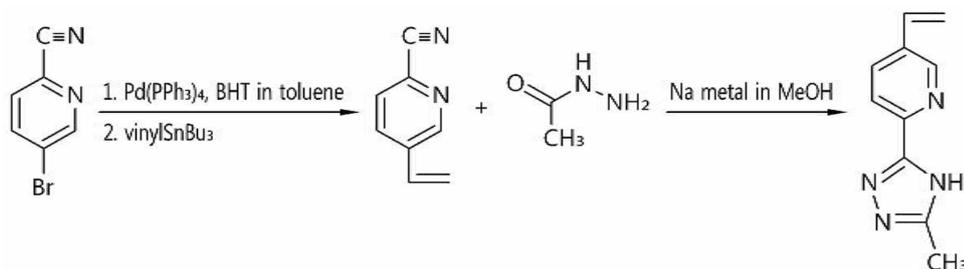
[0109] 5-브로모피콜리노나이트릴(1-1)을 테트라키스트리페닐포스핀(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), BHT(2,6-di-t-butyl-4-methylphenol)와 함께 톨루엔(toluene)에 첨가한 후, 트리부틸(비닐)스테인(tributyl(vinyl)stannane)을 첨가하여 80 °C에서 24시간 동안 반응시켜 5-비닐피콜리노나이트릴(5-vinylpicolinonitrile) 중간체(1-2)를 제조한다. 상기 중간체(1-2)를 나트륨 금속이 용해된 메탄올 용액에 첨가하여 70 °C에서 3시간 동안 반응시킨 후, 반응용액을 냉각시키고 여기에 포름하이드라자이드(formohydrazide)(1-3)를 첨가한 다음, 다시 온도를 올려 70 °C에서 15분 동안 반응시킨다. 그리고, 온도를 다시 25 °C로 낮추어 노란색 결정이 형성될 때까지 24시간 동안 반응시킨다. 반응이 종료되면, 필터를 하여 노란색 결정을 회수하고, 용매로서 클로로포름과 메탄올을 차례로 사용한 컬럼크로마토그래피를 통해서 2-(4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-비닐피리딘(2-(4H-1,2,4-triazol-3-yl)-5-vinylpyridine)(1-4)을 정제한다.

[0110] 도 1은 상기 반응식 1에 의해 제조된 5-비닐피콜리노나이트릴(5-vinylpicolinonitrile) 중간체의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0111] 도 2는 상기 반응식 1에 의해 제조된 2-(4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-비닐피리딘의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0112] <리간드 합성예 2: 2-(5-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-비닐피리딘의 합성>

**반응식 2**

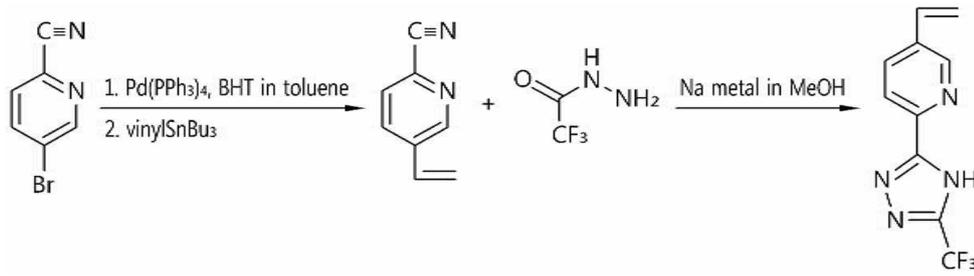


[0113] (1-1) (1-2) (2-1) (2-2)

[0115] 5-비닐피콜리노나이트릴(5-vinylpicolinonitrile) 중간체(1-2)와 반응하는 화합물이 아세트하이드라자이드(acetohydrazide)(2-1)인 것을 제외하고는, 상기 반응식 1에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 합성을 수행하여 2-(5-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-비닐피리딘(2-(5-methyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-5-vinylpyridine)(2-2)을 정제한다.

[0116] <리간드 합성예 3: 2-(5-트리플루오로메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-비닐피리딘의 합성>

**반응식 3**



[0117]

[0118]

[0119]

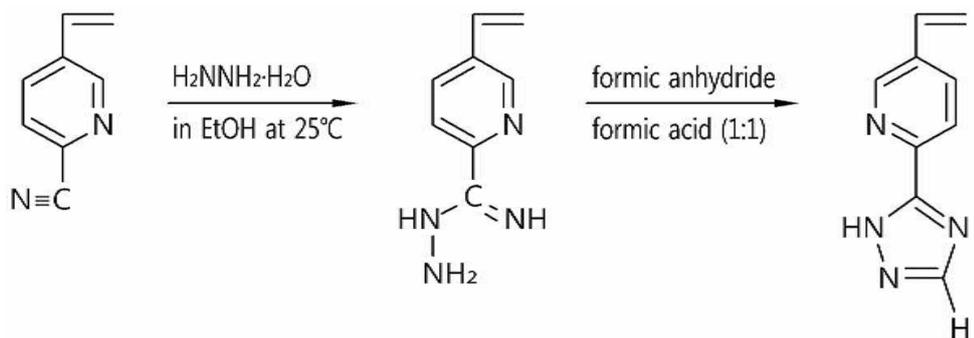
(1-1) (1-2) (3-1) (3-2)

5-비닐피콜리노나이트릴(5-vinylpicolinonitrile) 중간체(1-2)와 반응하는 화합물이 아세트하이드라자이드(acetohydrazide)(3-1)인 것을 제외하고는, 상기 반응식 3에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 합성을 수행하여 2-(5-트리플루오로메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-비닐피리딘(2-(5-trifluoromethyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-5-vinylpyridine)(3-2)을 정제한다.

[0120]

<리간드 합성예 4: 2-(1H-1,2,4-트리아졸-5-일)-5-비닐피리딘의 합성>

**반응식 4**



[0121]

[0122]

[0123]

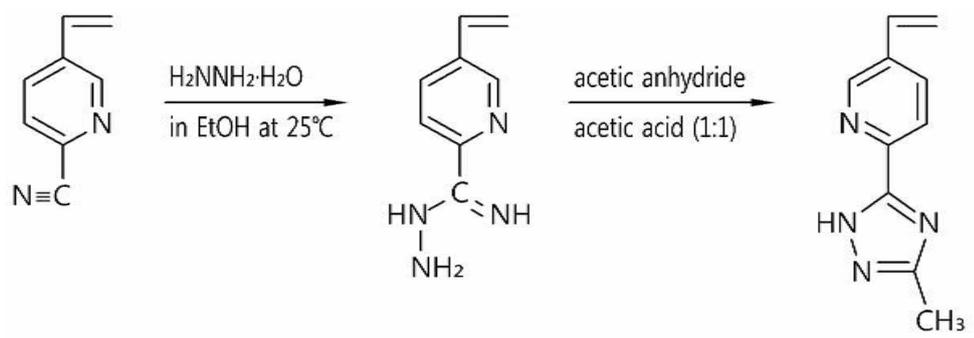
(1-2) (4-1) (4-2)

5-비닐피콜리노나이트릴(1-2)을 하이드라진(hydrazine)이 용해된 메탄올 용액에 첨가하여 25°C에서 반응시켜 5-비닐피콜린이미도하이드라진(5-vinylpicolinimidohydrazine)(4-1)을 합성한다. 상기 5-비닐피콜린이미도하이드라진을 포믹안하이드라이드(formic anhydride)와 포믹산(formic acid)(부피비 1:1)의 혼합용액과 반응시켜, 2-(1H-1,2,4-트리아졸-5-일)-5-비닐피리딘(2-(1H-1,2,4-triazol-5-yl)-5-vinylpyridine)(4-2)을 제조한다.

[0124]

<리간드 합성예 5: 2-(3-메틸-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)-5-비닐피리딘의 합성>

**반응식 5**



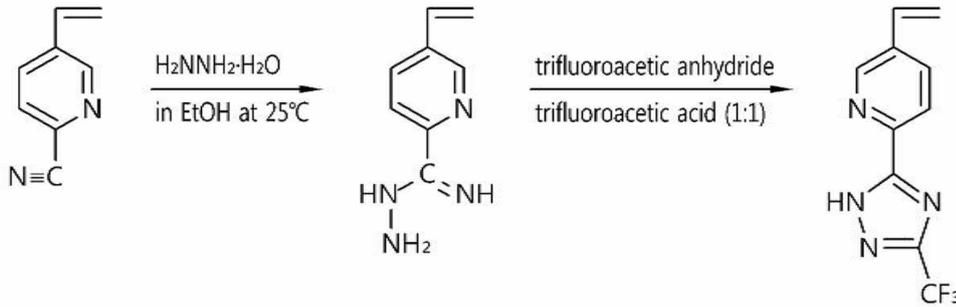
[0125]

[0126] (1-2) (4-1) (5-1)

[0127] 반응용액으로 아세트익안하이드라이드(acetic anhydride)와 아세트산(acetic acid)의 혼합용액을 사용한 것을 제외하고는, 상기 반응식 4에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 합성을 수행하여 2-(3-메틸-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)-5-비닐피리딘(2-(3-methyl-1H-1,2,3-triazol-5-yl)-5-vinylpyridine)(5-1)을 제조한다.

[0128] <리간드 합성예 6: 2-(3-트리플루오로메틸)-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)-5-비닐피리딘의 합성>

**반응식 6**

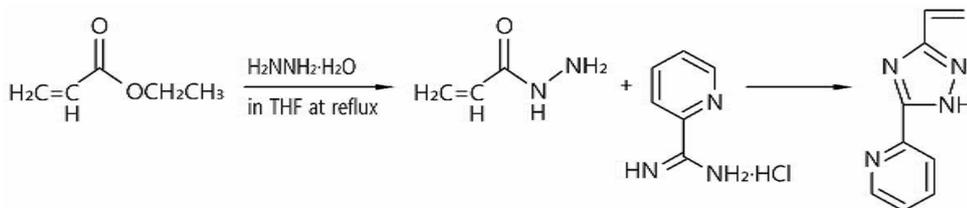


[0129] (1-2) (4-1) (6-1)

[0131] 반응용액으로 트리플루오로아세트익안하이드라이드(trifluoroacetic anhydride)와 트리플루오로아세트산(trifluoroacetic acid)의 혼합용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 반응식 4에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 합성을 수행하여 2-(3-트리플루오로메틸)-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)-5-비닐피리딘(2-(3-trifluoromethyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)-5-vinylpyridine)(6-1)을 제조한다.

[0132] <리간드 합성예 7: 2-(3-비닐-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘의 합성>

**반응식 7**

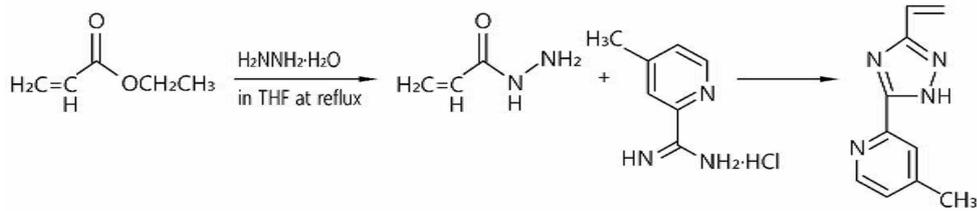


[0133] (7-1) (7-2) (7-3) (7-4)

[0135] 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate)(7-1)와 하이드라진(hydrazine)을 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF)에 녹인 후, 80 °C에서 1시간 동안 반응시켜 아크릴하이드라자이드(acryloylhydrazide)(7-2)를 제조한다. 상기 아크릴하이드라자이드(7-2)를 함유한 반응 용액의 온도를 상온까지 낮춘 후, 2-아미디노 피리딘하이드로클로라이드(2-amidino pyridinehydrochloride)(7-3)와 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하고, 80 °C에서 1시간 동안 반응시켜 2-(3-비닐-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘(2-(5-vinyl-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine)(7-4)을 제조한다. 다시 온도를 상온까지 내리고 탄산수소나트륨(NaHCO<sub>3</sub>)으로 중결을 시킨 다음, 에틸아세테이트(ethyl acetate)로 추출을 한다. 그리고 헥산:에틸아세테이트(1:1)를 용매로 사용한 컬럼크로마토그래피를 통해서 정제한다.

[0136] <리간드 합성예 8: 4-메틸-2-(3-비닐-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘의 합성>

**반응식 8**

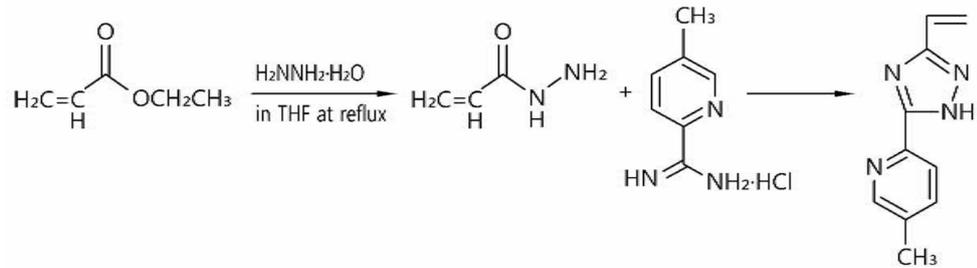


[0137] (7-1) (7-2) (8-1) (8-2)

[0139] 아크릴하이드라자이드(7-2)를 함유한 반응 용액에 4-메틸피콜린이미드아마이드(4-methylpicolinimidamide)(8-1)를 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 반응식 7에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 합성을 수행하여 4-메틸-2-(3-비닐-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘(4-methyl-2-(3-vinyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine)(8-2)을 정제한다.

[0140] <리간드 합성예 9: 5-메틸-2-(3-비닐-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘의 합성>

**반응식 9**

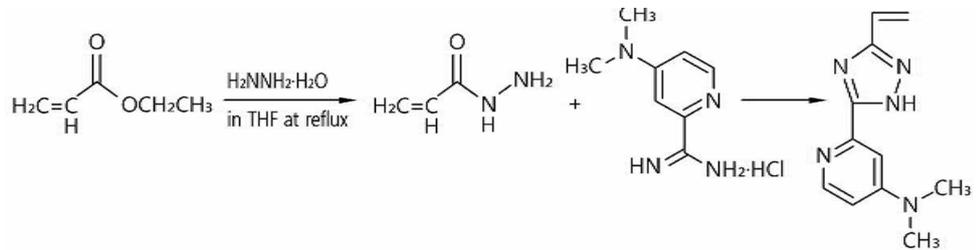


[0141] (7-1) (7-2) (9-1) (9-2)

[0143] 아크릴하이드라자이드(7-2)를 함유한 반응 용액에 5-메틸피콜린이미드아마이드(5-methylpicolinimidamide)(9-1)를 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 반응식 7에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 합성을 수행하여 5-메틸-2-(3-비닐-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘(5-methyl-2-(3-vinyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine)(9-2)을 정제한다.

[0144] <리간드 합성예 10: N,N-디메틸-2-(3-비닐-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘-4-아민의 합성>

**반응식 10**

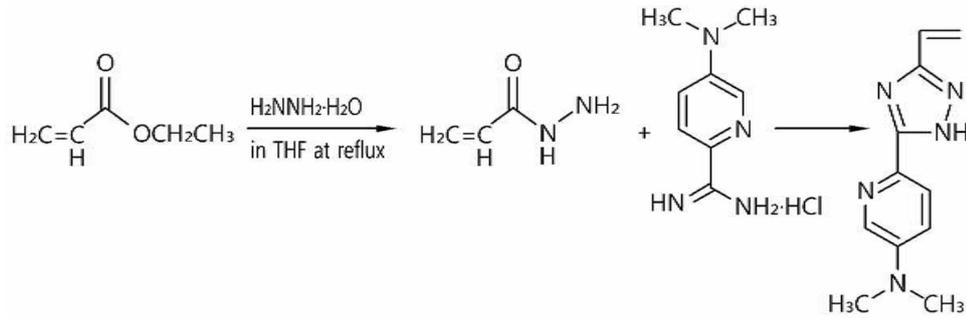


[0145] (7-1) (7-2) (10-1) (10-2)

[0147] 아크릴하이드라자이드(7-2)를 함유한 반응 용액에 4-(디메틸아미노)피콜린이미드아마이드(4-(dimethylamino)picolinimidamide)(10-1)를 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 반응식 7에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 합성을 수행하여 N,N-디메틸-2-(3-비닐-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘-4-아민(N,N-dimethyl-2-(3-vinyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin-4-amine)(10-2)을 정제한다.

[0148] <리간드 합성예 11: N,N-디메틸-6-(3-비닐-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘-3-아민의 합성>

**반응식 11**

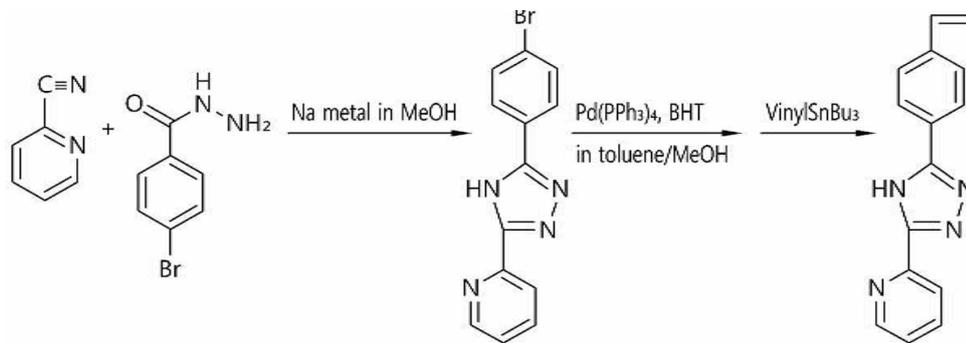


[0149] (7-1) (7-2) (11-1) (11-2)

[0151] 아크릴하이드라자이드(7-2)를 함유한 반응 용액에 5-(디메틸아미노)피콜린이미드아마이드(5-(dimethylamino)picolinimidamide)(11-1)를 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 반응식 7에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 합성을 수행하여 N,N-디메틸-6-(3-비닐-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)피리딘-3-아민(N,N-dimethyl-6-(3-vinyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin-3-amine)(11-2)을 정제한다.

[0152] <리간드 합성예 12: 2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘의 합성(1)>

**반응식 12**



[0153] 2) (12-3) (12-4) (12-1) (12-2)

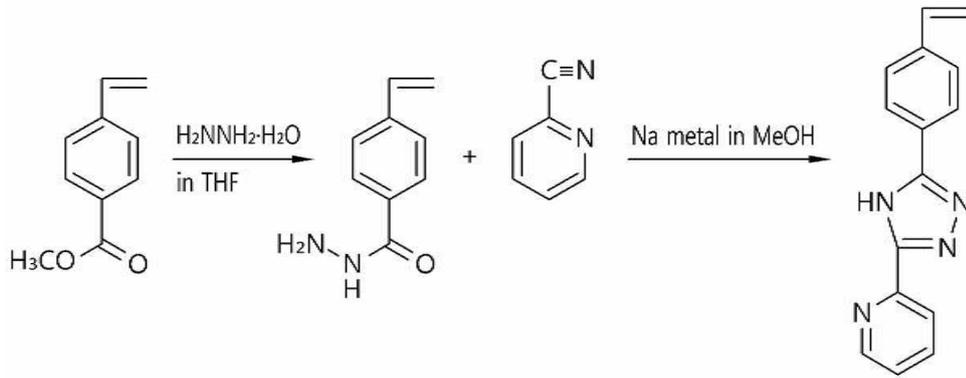
[0154] 피콜리노나이트릴(picolinonitrile)(12-1)을 나트륨 금속이 용해된 메탄올 용액에 첨가하여 70 °C에서 3시간 동안 반응시킨 후, 반응용액을 냉각시키고 여기에 4-브로모벤조하이드라자이드(4-bromobenzohydrazide)(12-2)를 첨가한 다음, 다시 온도를 올려 70 °C에서 15분동안 반응시킨다. 그리고 온도를 다시 25 °C로 낮추어 노란색 결정이 형성될 때까지 24시간 동안 반응시킨다. 반응이 종료되면, 필터를 하여 노란색 결정을 회수하고, 에틸렌글리콜에 녹여 180 °C에서 3시간 동안 반응시킨 후, 온도를 상온까지 낮추고 하루동안 결정화를 하여, 2-(5-(4-브로모페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘(2-(5-(4-bromophenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine) 중간체(12-3)를 제조한다. 상기 중간체(12-3)를 테트라키스트리페닐포스핀(Pd(PPh3)4), BHT(2,6-di-t-butyl-4-methylphenol)와 함께 톨루엔에 첨가한 후, 트리부틸(비닐)스태넨(tributyl(vinyl)stannane)을 첨가하여 80 °C에서 24시간 동안 반응시켜 2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘(2-(5-(4-vinylphenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine)(12-4)을 제조한다.

[0155] 도 3은 상기 반응식 12에 의해 제조된 2-(5-(4-브로모페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘 중간체의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0156] 도 4는 상기 반응식 12에 의해 제조된 2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0157] <리간드 합성예 13: 2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘의 합성(2)>

**반응식 13**

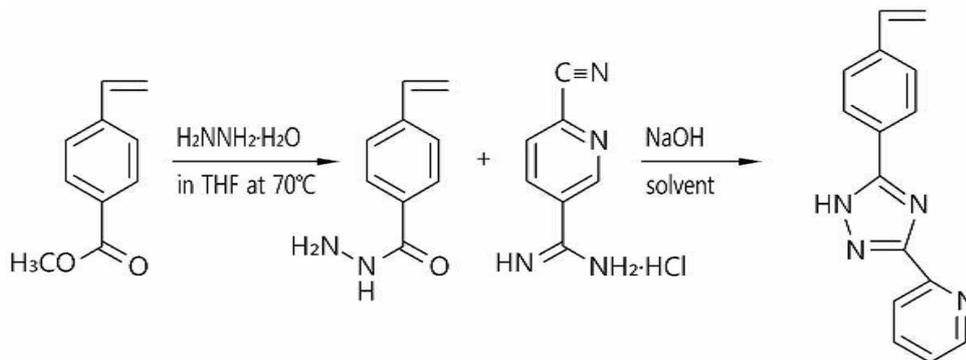


[0158] (13-1) (13-2) (12-1) (12-4)

[0159] 메틸 4-비닐벤조에이트(methyl 4-vinylbenzoate)(13-1)와 하이드라진을 테트라하이드로퓨란에 녹인 후, 80℃에서 1시간 동안 반응시키고 온도를 상온까지 내려 4-비닐벤조하이드라자이드(4-vinylbenzohydrazide)(13-2)를 제조한다. 피콜리노나이트릴(picolinonitrile)(12-1)을 나트륨 금속이 용해된 메탄올 용액에 첨가하여 70℃에서 3시간 동안 반응시킨 후, 반응용액을 냉각시키고, 여기에 4-비닐벤조하이드라자이드(13-2)를 첨가한 다음, 다시 온도를 올려 70℃에서 15분 동안 반응시킨다. 그리고, 온도를 다시 25℃로 낮추어 노란색 결정이 형성될 때까지 24시간 동안 반응시킨다. 반응이 종료되면, 필터를 하여 노란색 결정을 회수하고, 에틸렌글리콜에 녹여 180℃에서 3시간 동안 반응시킨 후, 온도를 상온까지 낮추고 하루동안 결정화를 하여, 2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘(2-(5-(4-vinylphenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine)(12-4)을 제조한다

[0161] <리간드 합성예 14: 2-(5-(4-비닐페닐)-1H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘의 합성(1)>

**반응식 14**



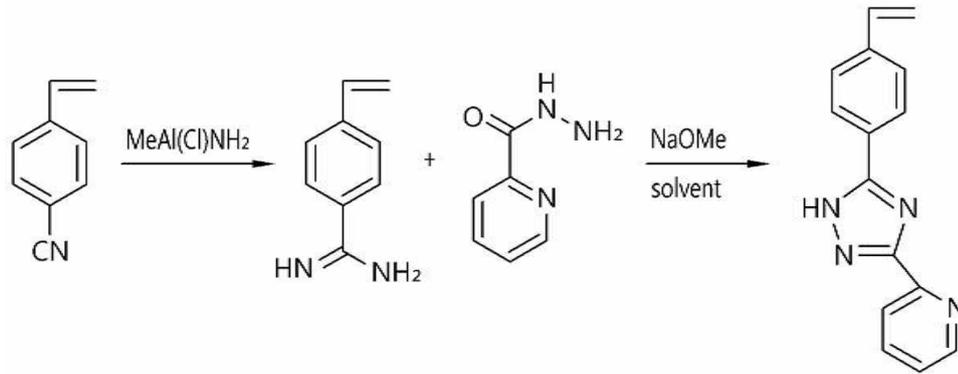
[0162] (13-1) (13-2) (7-3) (14-1)

[0164] 먼저, 상기 반응식 15에서 설명한 방법과 동일한 방법을 수행하여 4-비닐벤조하이드라자이드(4-vinylbenzohydrazide)(13-2)를 제조한다. 여기에 2-아미디노피리딘하이드로클로라이드(2-amidinopyridinehydrochloride)(7-3)와 수산화나트륨(NaOH)을 첨가하여, 80℃에서 1시간 동안 반응시켜 2-(5-(4-비닐페닐)-1H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘(2-(5-(4-vinylphenyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine)(14-1)을 제조한다. 다시 온도를 상온까지 내리고 탄산수소나트륨(NaHCO<sub>3</sub>)으로 종결을 시킨 다음, 에틸아세테이트(ethyl

acetate)로 추출을 한다. 그리고 헥산:에틸아세테이트(1:1)를 용매로 사용한 컬럼크로마토그래피를 통해서 정제한다.

[0165] <리간드 합성예 15: 2-(5-(4-비닐페닐)-1H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘의 합성(2)>

**반응식 15**

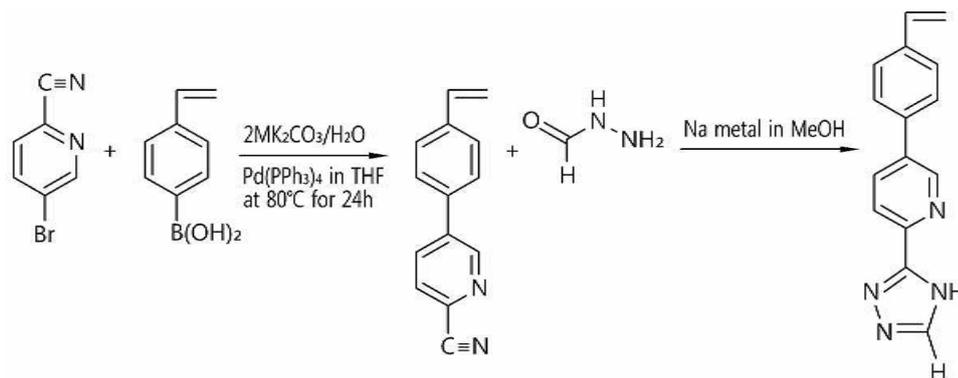


[0166] (15-1) (15-2) (15-3) (14-1)

[0168] 트리메틸알루미늄(trimethylaluminum)이 녹아 있는 톨루엔 용액을 클로로암모늄이 서스펜션으로 녹아 있는 무수 톨루엔 용액에 천천히 첨가하여 알루미늄 아마이드 리에이전트(reagent)를 합성하고, 여기에 4-시아노 스티렌(4-cyanostyrene)(15-1)을 첨가한 후, 80°C에서 TLC를 통해 4-시아노스티렌이 모두 소진될 때까지 반응시켜 4-비닐벤즈이미드아מיד(4-vinylbenzimidamide)(15-2)를 제조한다. 다음, 피콜리노하이드라자이드(picolinohydrazide)(15-3)와 메톡시나트륨(NaOMe)을 첨가하여 80°C에서 1시간 동안 반응시켜 2-(5-(4-비닐페닐)-1H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘(2-(5-(4-vinylphenyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine)(14-1)을 제조한다. 다시 온도를 상온까지 내리고 탄산수소나트륨(NaHCO<sub>3</sub>)으로 종결을 시킨 다음, 에틸아세테이트로 추출을 한다. 그리고 헥산:에틸아세테이트(1:1)를 용매로 사용한 컬럼크로마토그래피를 통해서 정제한다.

[0169] <리간드 합성예 16: 2-(4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-(4-비닐페닐)피리딘의 합성>

**반응식 16**



[0170] (1-1) (16-1) (16-2) (1-3) (16-3)

[0172] 5-브로모피콜리노나이트릴(5-bromopicolinonitrile)(1-1)과 비닐-페닐 보로닉산(16-1)을 탄산칼륨 및 테트라키스트리페닐포스핀(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) 하에서 스즈키 커플링 반응시켜, 5-(4-비닐페닐)피콜리노나이트릴(5-(4-vinylphenyl)picolinonitrile) 중간체(16-2)를 제조한다. 상기 중간체(16-2)를 나트륨 금속이 용해된 메탄올 용액에 첨가하여 70°C에서 3시간 동안 반응시킨 후, 반응용액을 냉각시키고 여기에 포름하이드라자이드(formhydrazide)(1-3)를 첨가한 다음, 다시 온도를 올려 70°C에서 15분 동안 반응시킨다. 그리고 온도를 다시 25°C로 낮추어 노란색 결정이 형성될 때까지 24시간 동안 반응시킨다. 반응이 종료되면, 필터를 하여 노란색 결

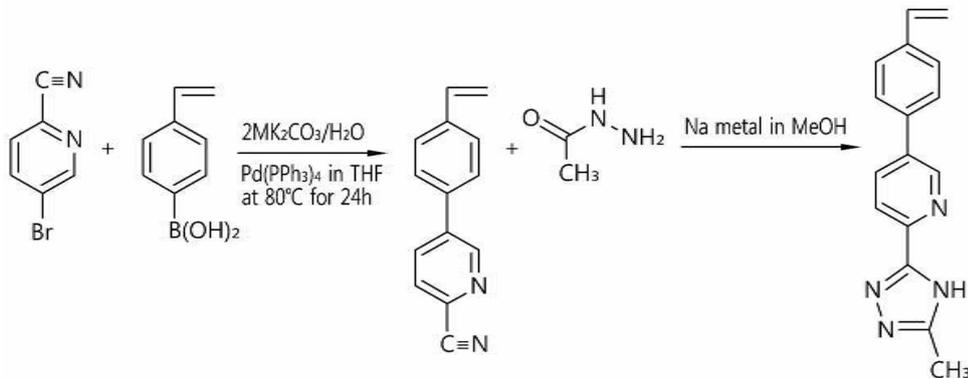
정을 회수하고, 용매로서 클로로포름과 메탄올을 차례로 사용한 컬럼크로마토그래피를 통해서 2-(4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-(4-비닐페닐)피리딘(2-(4H-1,2,4-triazol-3-yl)-5-(4-vinylphenyl)pyridine)(16-3)을 정제한다.

[0173] 도 5는 상기 반응식 16에 의해 제조된 5-(4-비닐페닐)피콜리노나이트릴 중간체의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0174] 도 6은 상기 반응식 16에 의해 제조된 2-(4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-(4-비닐페닐)피리딘의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0175] <리간드 합성예 17: 2-(5-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-(4-비닐페닐)피리딘의 합성>

**반응식 17**

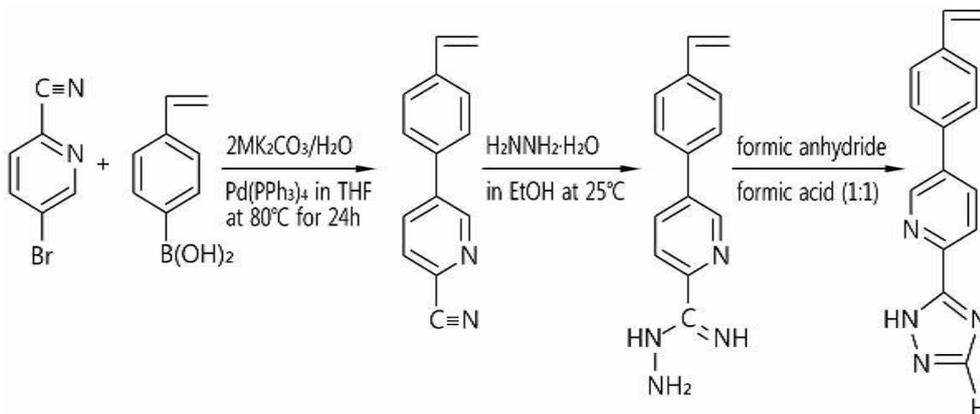


[0176] (1-1) (16-1) (16-2) (2-1) (17-1)

[0178] 5-(4-비닐페닐)피콜리노나이트릴(5-(4-vinylphenyl)picolinonitrile) 중간체(16-2)와 반응하는 화합물이 아세트하이드라자이드(acetohydrazide)(2-1)인 것을 제외하고는, 상기 반응식 16에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 합성을 수행하여 2-(5-메틸-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-(4-비닐페닐)피리딘 (2-(5-methyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-5-(4-vinylphenyl)pyridine)(17-1)을 정제한다.

[0179] <리간드 합성예 18: 2-(1H-1,2,4-트리아졸-5-일)-5-(4-비닐페닐)피리딘의 합성>

**반응식 18**



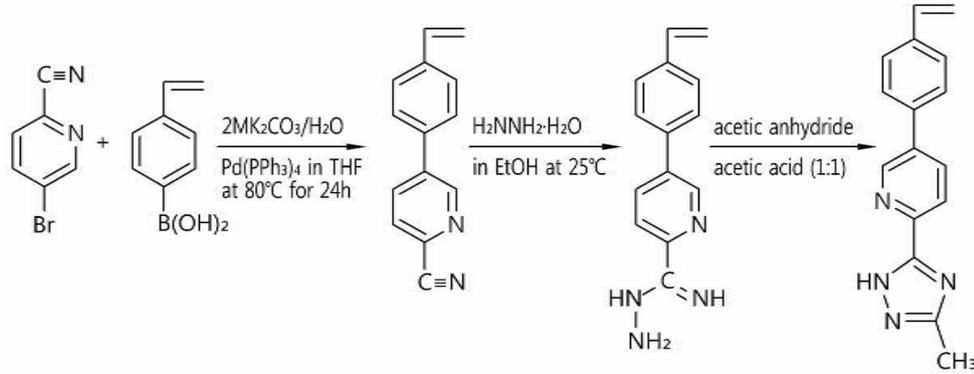
[0180] (1-1) (16-1) (16-2) (18-1) (18-2)

[0182] 먼저, 상기 반응식 16에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 합성을 수행하여 5-(4-비닐페닐)피콜리노나이트릴(5-(4-vinylphenyl)picolinonitrile) 중간체(16-2)를 제조하고, 상기 중간체(16-2)를 하이드라진(hydrazine)이 용

해된 메탄올 용액에 첨가하여 25 °C에서 반응시켜 5-(4-비닐페닐)피콜린이미도하이드라자이드(5-(4-vinylphenyl)picolinimidohydrazone)(18-1)를 제조한다. 다음, 포믹안하이드라이드(formic anhydride)와 포믹산(formic acid)(부피비 1:1)의 혼합용액과 반응시켜, 2-(1H-1,2,4-트리아졸-5-일)-5-(4-비닐페닐)피리딘(2-(1H-1,2,4-triazol-5-yl)-5-(4-vinylphenyl)pyridine)(18-2)을 제조한다

[0183] <리간드 합성예 19: 2-(3-메틸-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)-5-(4-비닐페닐)피리딘의 합성>

**반응식 19**

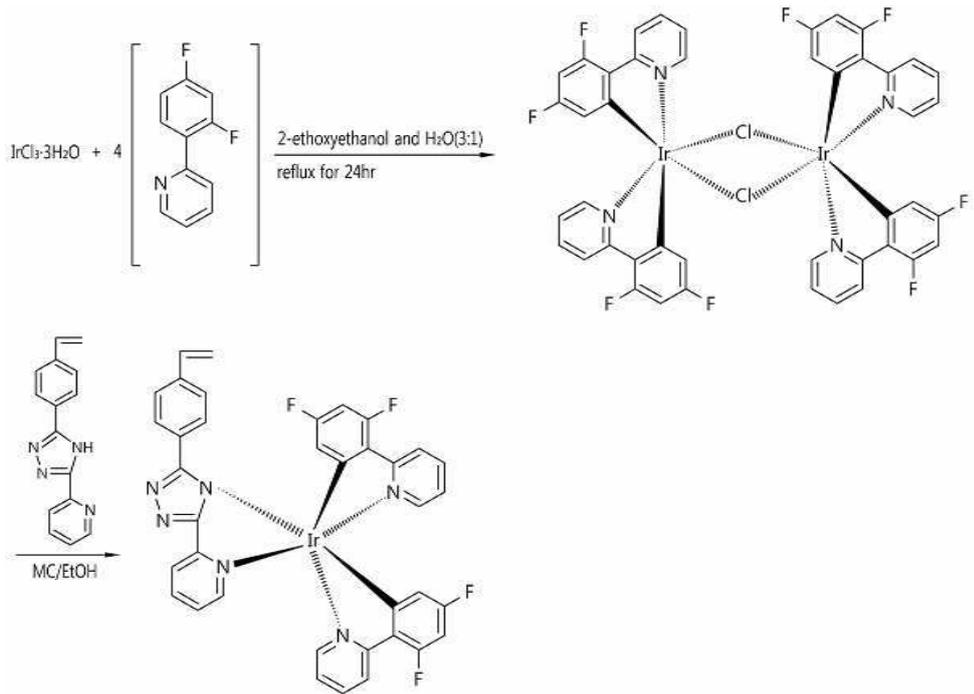


[0184] (1-1) (16-1) (16-2) (18-1) (19-1)

[0185] 반응용액으로 아세트안하이드라이드(acetic anhydride)와 아세트산(acetic acid)의 혼합용액을 사용한 것을 제외하고는, 상기 반응식 18에서 설명한 방법과 동일한 방법으로 합성을 수행하여 2-(3-메틸-1H-1,2,4-트리아졸-5-일)-5-(4-비닐페닐)피리딘(2-(3-methyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)-5-(4-vinylphenyl)pyridine)(19-1)을 제조한다.

[0186] <이리듐 착물 단량체의 합성예: (2-(2,4-디플로로페닐)피리딘)<sub>2</sub>(2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘)이리듐의 합성>

**반응식 20**



[0187] (18-2)

[0189] 이리듐(III) 클로라이드 트리하이드레이트( $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 및 2-(2,4-디플로로페닐)피리딘(2-(2,4-difluorophenyl)pyridine)을 에톡시에탄올(ethoxyethanol)과 증류수(부피비 3:1)의 혼합 용매에 넣고, 약 130 °C의 온도에서 반응시켜 테트라키스(2-(2,4-디플로로페닐)피리딘)(디클로로)다이리듐(tetrakis(2-(2,4-difluorophenyl)pyridine)(dichloro)diiridium)을 제조한다. 다음, 상기 테트라키스(2-(2,4-디플로로페닐)피리딘)(디클로로)다이리듐과 2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘(2-(5-(4-vinylphenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine)을 실버 트리플로로메탄설포네이트(silver trifluoromethanesulfonate) 촉매 하에서 빛을 차단한 후, 약 90°C의 온도에서 2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘(2-(5-(4-vinylphenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine)과 반응시켜 (2-(2,4-디플로로페닐)피리딘)<sub>2</sub>(2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘)이리듐((2-(2,4-difluorophenyl)pyridine)<sub>2</sub>(2-(5-(4-vinylphenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine)iridium)을 제조한다.

[0190] 도 7은 상기 반응식 20에 의해 제조된 (2-(2,4-디플로로페닐)피리딘)<sub>2</sub>(2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘)이리듐((2-(2,4-difluorophenyl)pyridine)<sub>2</sub>(2-(5-(4-vinylphenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine)iridium)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0191] <이리듐 착물 단량체를 함유한 고분자의 합성예: 폴리(9-(4-비닐페닐)카바졸)-랜덤-폴리(이리듐(2-(4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-비닐피리딘)(2-(2,4-다이플루오로페닐)피리딘)<sub>2</sub>)의 합성>

[0192] 질소기류 하에서 카바졸 유도체로서 9-(4-비닐페닐)카바졸(VPC<sub>Z</sub>)을, 이리듐 착물 단량체로서 이리듐(2-(4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-비닐피리딘)(2-(2,4-다이플루오로페닐)피리딘)<sub>2</sub>을 사용하고 이리듐 착물 단량체의 함량을 변화시켜가며 110 °C에서 24시간 동안 라디칼 중합 반응을 수행하였다. 반응 과정에서 용매로는 테트로하이드로퓨란(THF)을, 라디칼 개시제로는 AIBN을 사용하였다. 중합 후, 메탄올을 첨가하여 반응을 종료시키고 여과로 메탄올을 제거하였으며, 제조된 고분자를 벤젠에 녹여 냉동 건조한 후, 폴리(9-(4-비닐페닐)카바졸)-랜덤-폴리(이리듐(2-(4H-1,2,4-트리아졸-3-yl)-5-비닐피리딘)(2-(2,4-다이플루오로페닐)피리딘)<sub>2</sub>)을 제조하였다.

**표 1**

No	반응물(g)			고분자		f <sub>Ir-complex</sub>
	AIBN	VPC <sub>Z</sub>	Ir complex	수평균분자량 (10 <sup>3</sup> )	MWD	
No.1	0.0020	0.5	0.01	31.5	1.47	1.96
No.2	0.0022	0.5	0.02	22.7	1.89	3.85
No.3	0.0019	0.5	0.03	18.3	2.06	5.66

VPC<sub>Z</sub>: 비닐페닐카바졸  
MWD: 분자량분포(Molecular Weight Distribution)  
f<sub>Ir-complex</sub>: 공중합체 내의 이리듐 착체의 함량(몰%)

[0194] 표 1을 참조하면, 이리듐 착체의 함량이 커질수록 수평균분자량이 작아지고 결과적으로 분자량분포가 커지게 된다. 이는 부피가 큰 이리듐 착체의 양이 증가 할수록 중합 과정에 있어 방해요소로 작용할 수 있는 입체적 장애가 증가하기 때문에 분자량이 큰 공중합체 형성이 제한되기 때문이라고 사료된다.

[0195] 도 8은 상기 고분자의 합성예에 의해 제조된 고분자(No.1)의 분자량 및 분자량 분포에 대한 SEC-LS를 나타낸 것이다.

[0196] 도 9는 상기 고분자의 합성예에 의해 제조된 고분자(No. 3)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

- [0197] 분석예 1: 이리듐 착체를 함유한 고분자의 광학 특성 분석
- [0198] 상기 고분자 합성예에 의해 제조된 고분자를 UV-Vis spectra 및 photoluminescence spectra를 사용하여 분석하였다.
- [0199] 도 10은 상기 고분자 합성예에 의해 제조된 고분자(No.2)의 UV-Vis spectra를 나타낸 것이다.
- [0200] 도 11은 상기 고분자 합성예에 의해 제조된 고분자(No.2)의 photoluminescence spectra를 나타낸 것이다.
- [0201] 도 10을 참조하면, 이리듐과 페닐피리딘을 함유한 리간드의 금속-리간드 전하 전이((metal-ligand charge transfer: MLCT)가 345nm에서 이루어짐을 확인할 수 있으며, 도 11을 참조하면, 최대여기상태(maximum excited state) 값을 345nm로 주어 photoluminescence spectra를 측정된 결과, 청색 파장 위치인 467nm에서  $\lambda_{max}$  가 나타남을 확인하였다.
- [0202] 따라서, 상기 고분자 합성예에 의해 제조된 고분자는 청색 발광이 가능한 물질임을 알 수 있다.
- [0203] 본 발명에 따르면, 청색 발광이 나타나는 인광 및 형광 특성을 모두 가지는 이리듐 착물을 함유한 고분자의 합성을 위해, 이리듐 착물 단량체를 구성하는 리간드에 포함된 비닐기를 이용하여 고분자에 도입하고, 이로써 안정성 및 효율을 향상시킬수 있으며, 또한 비닐계 고분자에 이리듐 착물 단량체를 도입함으로써 제조 공정에서 가공성 향상 및 비용 절감의 효과를 예상할 수 있다.
- [0204] 실시예 4: 유기전계발광소자
- [0205] 도 12는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자를 나타낸 개략도이다.
- [0206] 도 12를 참조하면, 유기전계발광소자는 기판(10) 상에 제1 전극(12)과, 상기 제1 전극(12)과 대향적으로 형성된 제2 전극(20) 및 상기 제1 전극(12)과 제2 전극 사이(20)에 적층되어 있는 발광층(16)을 구비한다. 또한, 상기 제1 전극(12)과 발광층(16) 사이로 정공전달층(14)과, 상기 발광층(16)과 제2 전극(20) 사이로 전자전달층(18)을 더 구비할 수 있다. 상기 발광층(16)은 화학식 1로 표시되는 청색 발광 이리듐 착물을 도판트(dopant)로 포함할 수 있으며, CBP(4, 4' -N,N' -dicarbazolbiphenyl)로 대표되는 카바졸계 화합물 등을 호스트(host)로 포함할 수 있다. 이와는 달리, 상기 발광층(16)은 화학식 13으로 표시되는 이리듐 착물을 함유한 청색 인광 고분자를 포함할 수 있다.
- [0207] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

**도면의 간단한 설명**

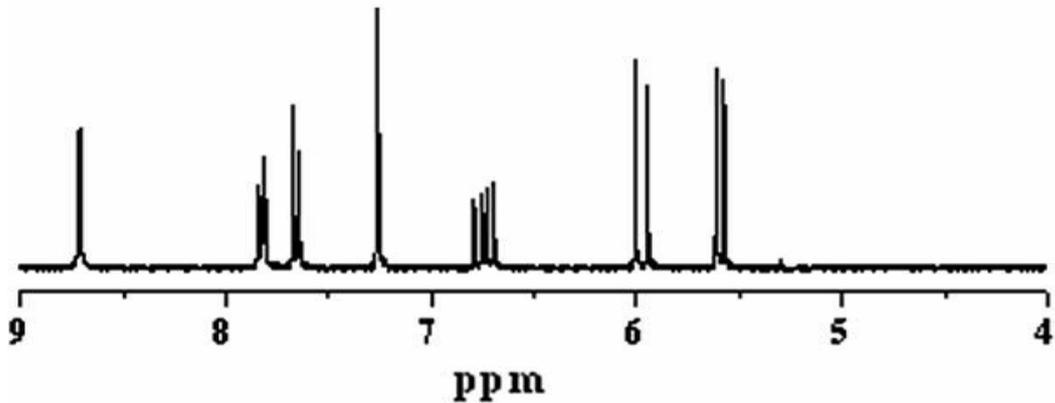
- [0208] 도 1은 반응식 1에 의해 제조된 5-비닐피콜리노나이트릴(5-vinylpicolinonitrile) 중간체의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0209] 도 2는 반응식 1에 의해 제조된 2-(4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-비닐피리딘의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0210] 도 3은 반응식 12에 의해 제조된 2-(5-(4-브로모페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘 중간체의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0211] 도 4는 반응식 12에 의해 제조된 2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0212] 도 5는 반응식 16에 의해 제조된 5-(4-비닐페닐)피콜리노나이트릴 중간체의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0213] 도 6은 반응식 16에 의해 제조된 2-(4H-1,2,4-트리아졸-3-일)-5-(4-비닐페닐)피리딘의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타

낸 것이다.

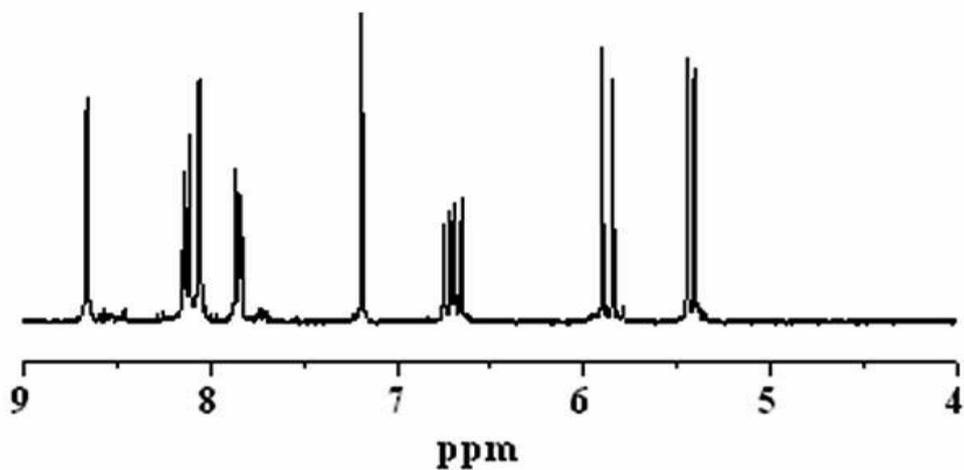
- [0214] 도 7은 반응식 20에 의해 제조된 (2-(2,4-디플로로페닐)피리딘)<sub>2</sub>(2-(5-(4-비닐페닐)-4H-1,2,4-트리아졸-3-일)피리딘이리튬)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0215] 도 8은 고분자 합성예에 의해 제조된 고분자(No.1)의 분자량 및 분자량 분포에 대한 SEC-LS를 나타낸 것이다.
- [0216] 도 9는 고분자 합성예에 의해 제조된 고분자(No.2)의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- [0217] 도 10은 고분자 합성예에 의해 제조된 고분자의 UV-Vis spectra를 나타낸 것이다.
- [0218] 도 11은 고분자 합성예에 의해 제조된 고분자의 photoluminescence spectra를 나타낸 것이다.
- [0219] 도 12는 본 발명의 다른 실시예에 따른 유기전계발광소자를 나타낸 개략도이다.

**도면**

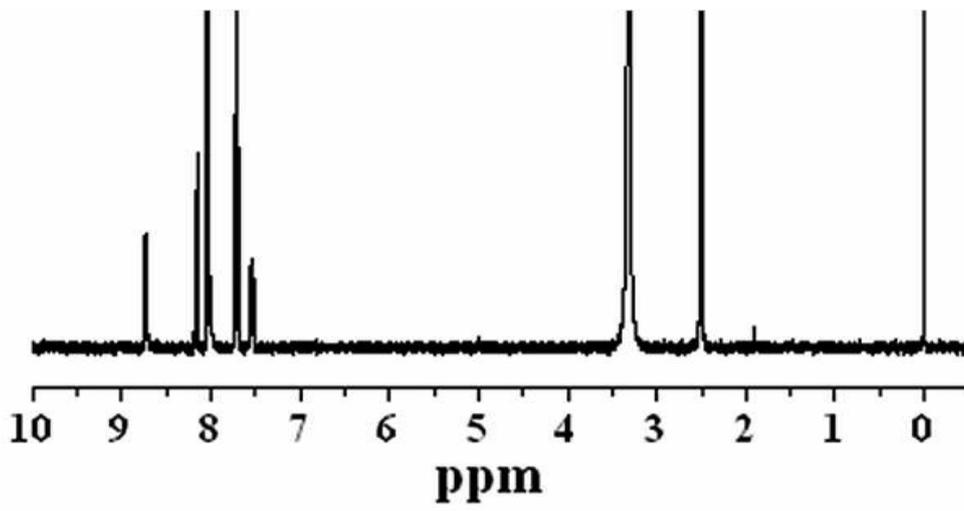
**도면1**



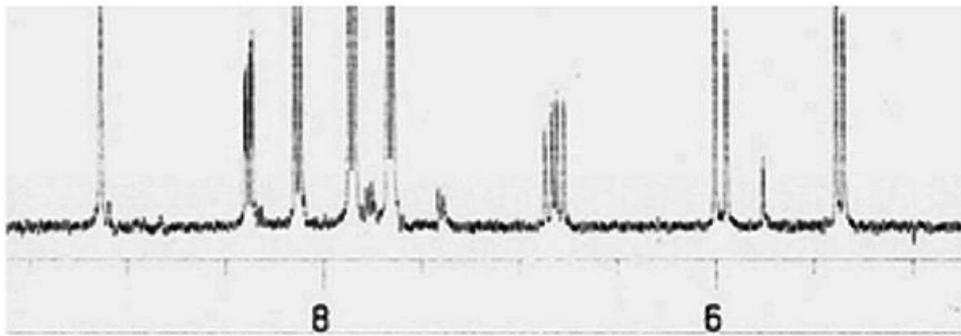
**도면2**



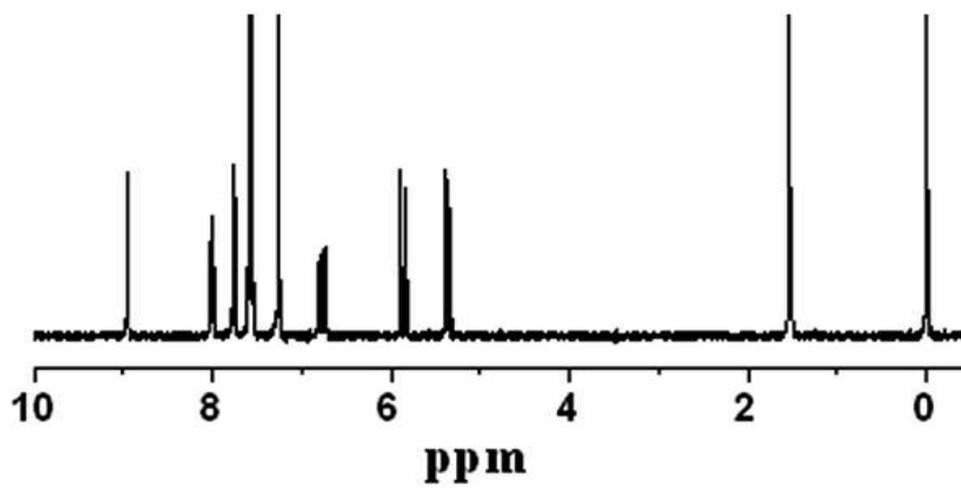
도면3



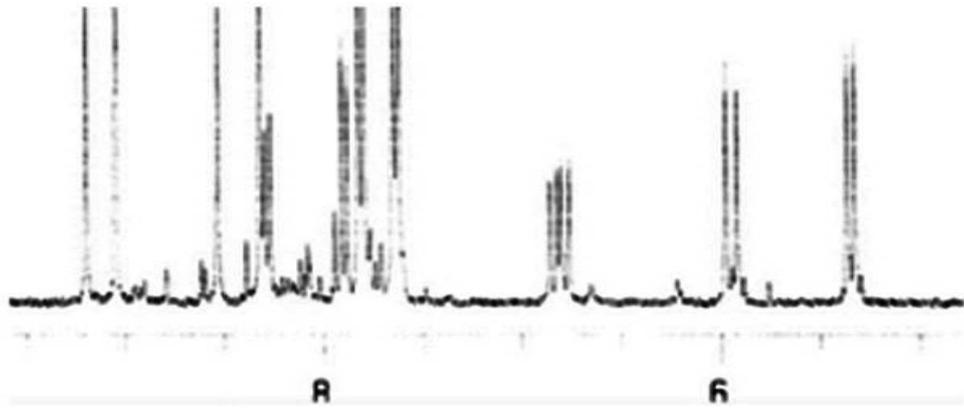
도면4



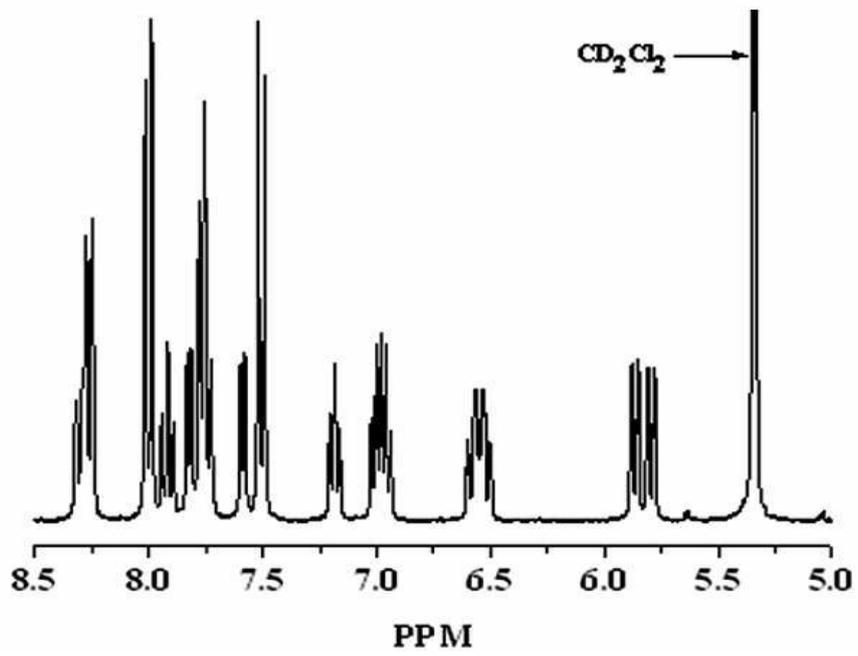
도면5



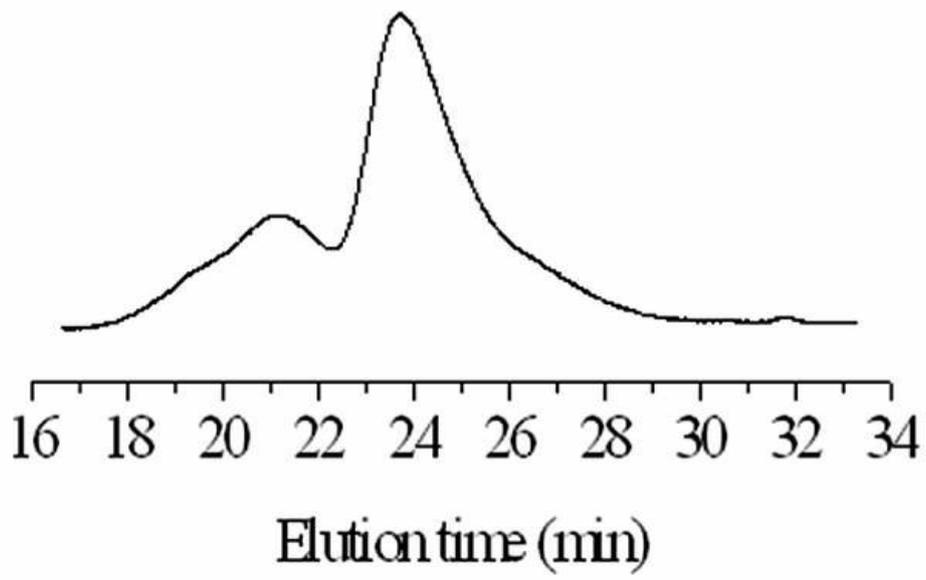
도면6



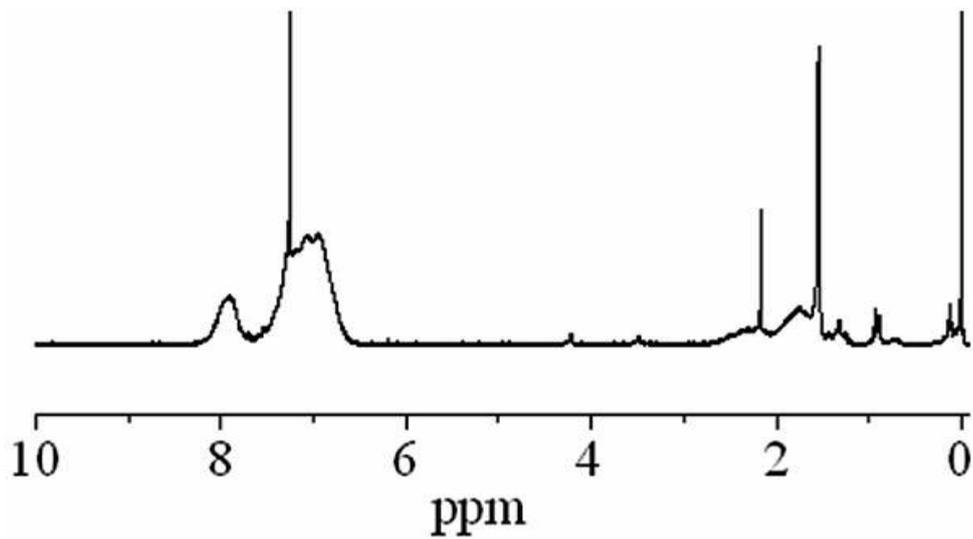
도면7



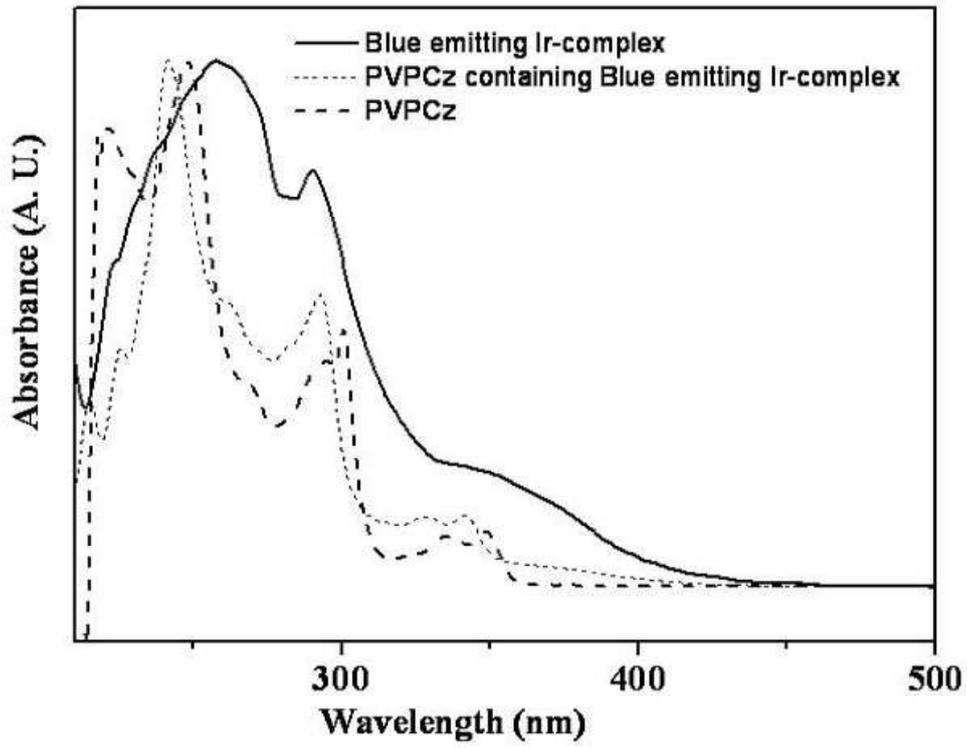
도면8



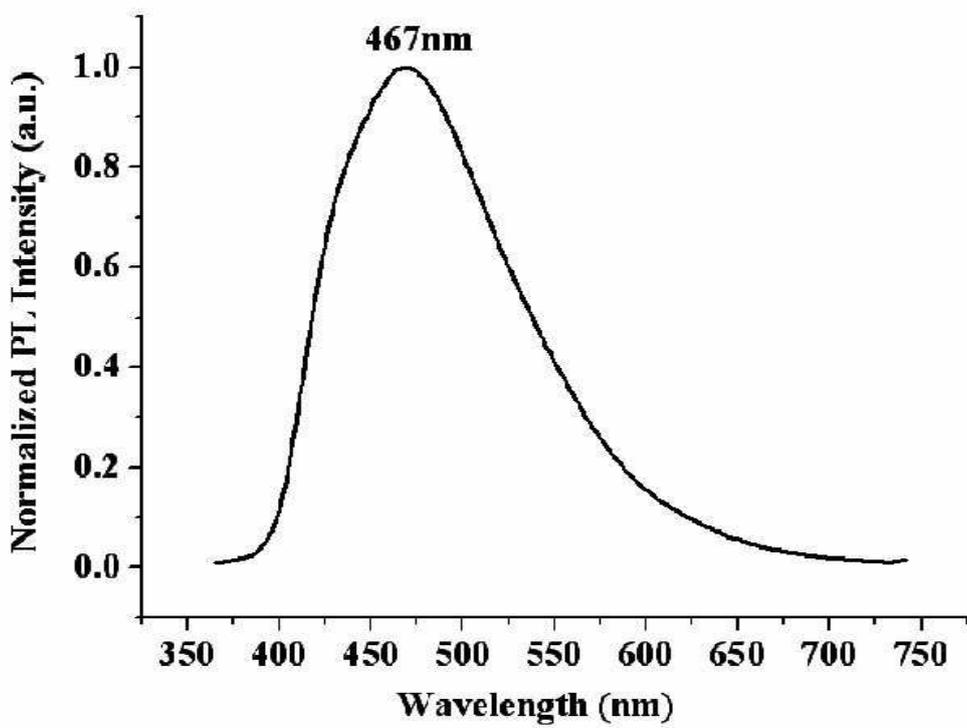
도면9



도면10



도면11



도면12

