



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월08일
 (11) 등록번호 10-1611015
 (24) 등록일자 2016년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 15/00 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7013148
 (22) 출원일자(국제) 2011년10월25일
 심사청구일자 2013년05월23일
 (85) 번역문제출일자 2013년05월23일
 (65) 공개번호 10-2013-0109160
 (43) 공개일자 2013년10월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/074550
 (87) 국제공개번호 WO 2012/057138
 국제공개일자 2012년05월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-242751 2010년10월28일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2010189453 A*
 JP2002105055 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 고쿠리츠켄큐카이하츠호진 상교기쥬츠 소코켄큐쇼
 일본 도쿄도 치요다쿠 카스미가세키 1-3-1
 가부시키가이샤 후루야긴조쿠
 일본국 도쿄도 도시마쿠 미나미오쓰카 2-37-5
 (72) 발명자
 곤노 히데오
 일본 이바라키켄 츠크바시 히가시 1-1-1
 쥬오다이5 도꾸리쯔교세이호진 상교기쥬쯔 소코겐
 쥬쥬 나이
 이토 다카시
 일본 도쿄도 도시마쿠 미나미 오즈카 2쥬메 37방
 5고 가부시키가이샤 후루야긴조쿠 나이
 스키타 요시로
 일본 도쿄도 도시마쿠 미나미 오즈카 2쥬메 37방
 5고 가부시키가이샤 후루야긴조쿠 나이
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이연주

(54) 발명의 명칭 **트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법 및 그것을 사용한 발광 재료 그리고 발광 소자**

(57) 요약

본 발명의 목적은 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 중에서도 특히 유기 전계 발광 소자 재료로서 바람직하게 사용되는 페이셜-트리스오르토메탈화 이리듐 착물을, 반응 기질을 혼합한 후에 가열하여 반응시키는 종래의 제조 방법과 비교하여 고선택적으로 얻기 위한 새로운 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법은 오르토메탈화 이리듐 착물 또는 2 자리 유기 배위자의 적어도 어느 일방을 예비 가열하는 공정 (1) 과, 오르토메탈화 이리듐 착물과 2 자리 유기 배위자를 혼합하는 공정 (2) 와, 오르토메탈화 이리듐 착물과 2 자리 유기 배위자를 반응시키는 공정 (3) 을 순차적으로 갖는다.

명세서

청구범위

청구항 1

반응 기질로서 일반식 (화학식 7) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물과 일반식 (화학식 10) 에 나타내는 (7) 또는 (15) 의 적어도 어느 1 개의 2 자리 유기 배위자를 반응시켜, 일반식 (화학식 6) 으로 나타내는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 제조하는 방법으로서,

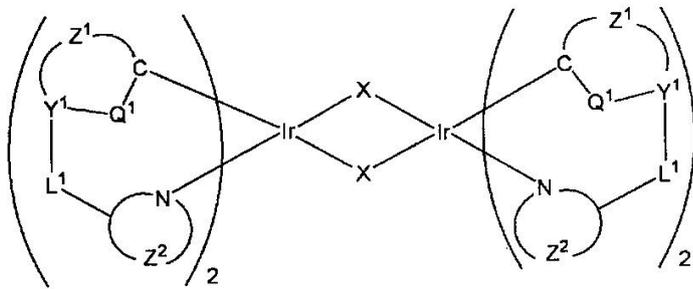
오르토메탈화 이리듐 착물 또는 2 자리 유기 배위자의 적어도 어느 일방을 예비 가열하는 공정 (1) 과,

오르토메탈화 이리듐 착물과 2 자리 유기 배위자를 혼합하는 공정 (2) 와,

오르토메탈화 이리듐 착물과 2 자리 유기 배위자를 반응시키는 공정 (3),

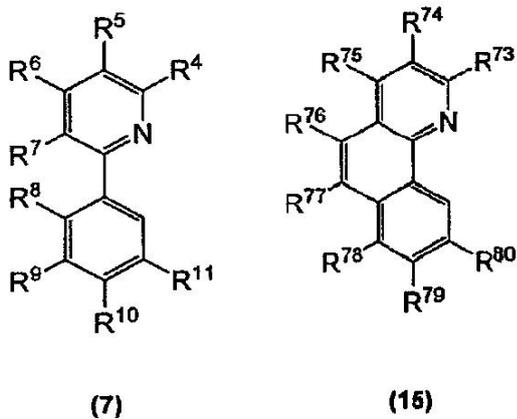
을 순차적으로 갖는 것을 특징으로 하는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법.

[화학식 7]



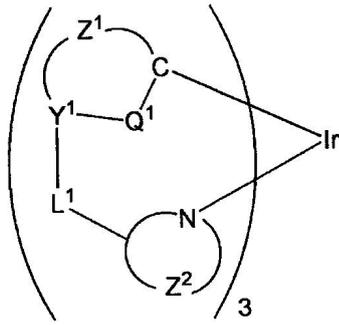
(일반식 (화학식 7) 중, X 는 할로젠 원자를 나타낸다. Z¹ 는 벤젠 고리 또는 나프탈렌 고리를 형성하는 데에 필요한 비금속 원자군을 나타낸다. Z² 는 피리딘 고리를 형성하는 데에 필요한 비금속 원자군을 나타낸다. 또한, 형성되는 고리는 또다시 다른 고리와 축합 고리를 형성해도 된다. L¹ 은 단결합을 나타낸다. Y¹ 은 탄소 원자를 나타낸다. Y¹ 이 탄소 원자일 때에는, Q¹ 은 탄소 원자와 Y¹ 이 이중 결합으로 결합하고 있는 것을 나타낸다)

[화학식 10]



(일반식 (화학식 10) 에 나타내는 (7) 또는 (15) 중, R⁴ ~ R¹¹ 및 R⁷³ ~ R⁸⁰ 는 수소 원자, 중수소 원자, 알킬기, 아릴기 또는 할로젠 원자를 나타낸다)

[화학식 6]



(일반식 (화학식 6) 중, Z^1 , Z^2 , Y^1 , Q^1 및 L^1 은 각각 일반식 (화학식 7) 의 경우와 동일한 의미이다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 공정 (1) 이 오르토메탈화 이리듐 착물 또는 2 자리 유기 배위자의 어느 일방을 예비 가열하는 공정인 것을 특징으로 하는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 공정 (3) 의 반응 온도가 100 ~ 300 °C 의 범위인 것을 특징으로 하는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 공정 (1) 의 예비 가열 온도가 상기 공정 (3) 의 반응 온도 이하이면서, 또한 100 ~ 300 °C 의 범위인 것을 특징으로 하는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 공정 (1) 이 2 자리 유기 배위자를 예비 가열하는 공정인 것을 특징으로 하는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 공정 (3) 을 마이크로파 조사하에서 실시하는 것을 특징으로 하는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

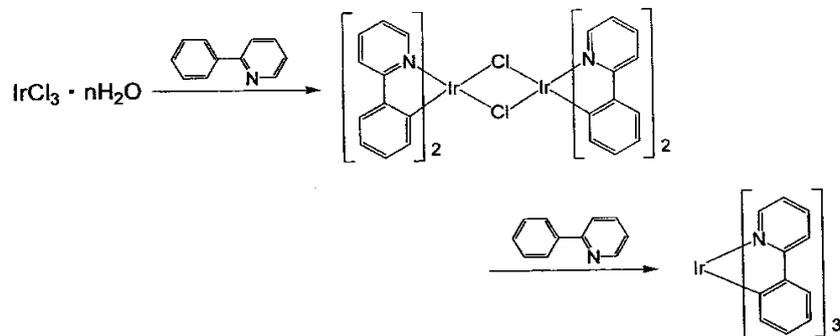
[0001] 본 발명은 유기 전계 발광 소자용 재료로서 바람직하게 사용되는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 제조하는 방법으로서, 특히, 발광 효율이 높고 열안정성이 우수한 페이셜-트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 생성 비율을 높일 수 있는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 유기 전계 발광 소자는 차세대 디스플레이 기술 또는 조명 기술로서 주목받고 있으며, 유기 전계 발광 소자용 발광 재료의 개발이 활발하게 진행되어지고 있다. 발광 재료는 형광 재료와 인광 재료의 2 가지 타입으로 분류할 수 있는데, 보다 높은 발광 효율을 나타내는 인광 재료에 주목이 모아지고 있다. 그 중에서도, 트리스(2-페닐피리딘)이리듐으로 대표되는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물은 높은 발광 효율을 나타내고, 또한, 양호한 열안정성을 나타내는 점에서 유망한 재료군이다. 지금까지, 이러한 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 얻기 위해서 수많은 제조 방법이 개시되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 ~ 5 를 참조).

[0003] 특허문헌 1 에는, 반응식 (화학식 1) 에 나타내는 바와 같이, 3염화 이리듐 n 수화물로부터 염소 가교 이리듐 다이머를 합성하고, 이것을 원료로 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

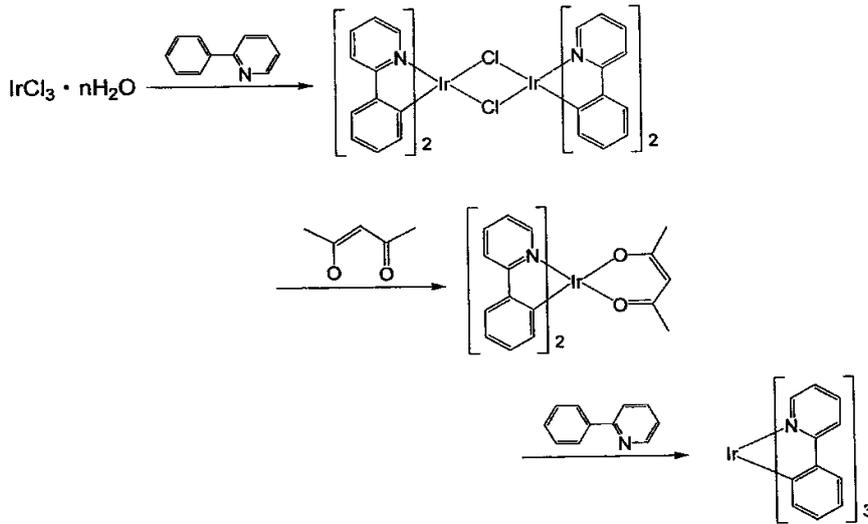
[0004] [화학식 1]



[0005]

[0006] 특허문헌 2 에는, 반응식 (화학식 2) 에 나타내는 바와 같이, 3염화 이리듐 n 수화물로부터 염소 가교 이리듐 다이머를 합성하고, 염소 가교 이리듐 다이머로부터 아세틸아세톤이 배위된 이리듐 착물을 합성하여, 이것을 원료로 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

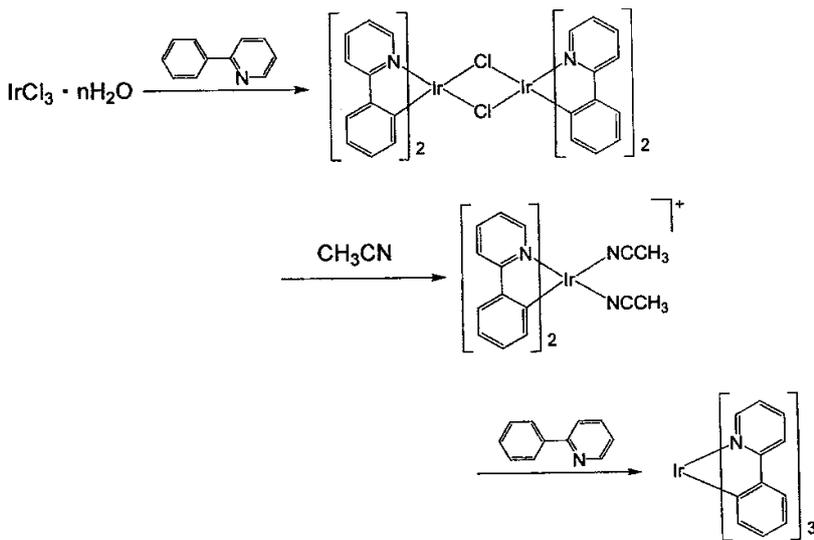
[0007] [화학식 2]



[0008]

[0009] 특허문헌 3 에는, 반응식 (화학식 3) 에 나타내는 바와 같이, 3염화 이리듐 n 수화물로부터 염소 가교 이리듐 다이머를 합성하고, 염소 가교 이리듐 다이머로부터 아세토니트릴이 배워된 이리듐 착물을 합성하여, 이것을 원료로 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0010] [화학식 3]



[0011]

[0012] 특허문헌 1 ~ 3 에 기재된 제조 방법은, 염소 가교 이리듐 다이머 등의 오르토메탈화 이리듐 착물과 2-페닐피리딘 등의 2 자리 유기 배위자를 혼합한 후, 가열 반응시키는 방법이다.

[0013] 특허문헌 4 에는, 반응 용매인 글리세린을 130 °C ~ 140 °C 에서 2 시간 가열한 후, 100 °C 까지 방랭하여, 1-페닐이소퀴놀린과 Ir(acac)₃ (acac : 아세틸아세톤) 을 방랭한 글리세린에 넣고, 210 °C 부근에서 7 시간 가열 반응시켜 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 5 에는, 2 자리 유기 배위자와 글리세린의 혼합물을 150 °C 에서 약 60 분간 가열하고, 방랭한 후, Ir(acac)₃ 을 첨가하고, 200 °C 로 승온하여 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0014] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2004-168756호

- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2002-105055호
- (특허문헌 0003) 일본 공표특허공보 2008-505076호
- (특허문헌 0004) 국제 공개 제02/044189호 팜플렛
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2010-189453호

비특허문헌

- [0015] (비특허문헌 0001) J. Am. Chem. Soc., 2003년, 125권, 7377페이지

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 특허문헌 1 ~ 3 에 기재된 제조 방법은, 염소 가교 이리듐 다이머 등의 오르토메탈화 이리듐 착물과 2-페닐피리딘 등의 2 자리 유기 배위자를 혼합한 후, 가열 반응시키는 방법이다. 그러나, 이들 방법에서는, 기하 이성체인 메리디오널체가 부생성물로서 생성되기 때문에페이셜체를 고순도로 얻기가 용이하지 않다. 한편, 특허문헌 4 에 기재된 제조 방법은, 미리 반응 용매인 글리세린을 가열하여 방랭한 후, 이리듐 원료와 2 자리 유기 배위자를 방랭한 글리세린에 첨가하고 가열 반응시키는 방법이다. 특허문헌 5 에 기재된 제조 방법은, 미리 2 자리 유기 배위자를 함유하는 글리세린을 가열하여 방랭한 후, 이리듐 원료를 방랭한 글리세린에 첨가하고 가열 반응시키는 방법이다. 특허문헌 4 및 5 에 기재된 제조 방법은 본 발명과 유사하지만, 미리 실시하는 반응 용매인 글리세린의 가열은 글리세린에 함유되는 물을 제거하는 것을 목적으로 하고 있어, 본 발명과는 예비 가열의 목적 자체가 상이하다. 또한, 사용 가능한 이리듐 원료가 Ir(acac)₃ 으로 한정되어 일반성이 높은 제조 방법이라고는 말할 수 없으며, 그 반응은 본 발명에 관련된 제조 방법과는 완전히 서로 다른 것이다.
- [0017] 트리스오르토메탈화 이리듐 착물에는, 페이셜체 및 메리디오널체의 2 종류의 기하 이성체가 존재하지만, 페이셜체쪽이 발광 효율 및 안정성의 점에서 우수하다는 것이 밝혀져 있다 (예를 들어, 비특허문헌 1 을 참조). 그러나, 페이셜체 및 메리디오널체의 기하 이성체를 간편하게 분리하는 것은 곤란하여, 페이셜체를 얻기 위해서는, 재결정, 칼럼 크로마토그래피, 또는 승화 정제 등 수고스러운 작업을 조합하여 반복하는 후처리를 실시할 필요가 있었다. 전술한 특허문헌 1 ~ 3 에 기재된 제조 방법은 기하 이성체인 메리디오널체가 부생성물로서 생성되는 문제를 완전히 해결하였다고는 말할 수 없다. 따라서, 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에 있어서는, 유기 전계 발광 소자 재료로서 그다지 바람직하지 못한 메리디오널체의 생성을 억제하고, 페이셜체를 선택적으로 제조하는 방법이 간절히 요망되고 있다.
- [0018] 본 발명은 상기 종래 기술의 사정을 감안하여 이루어진 것이다. 본 발명의 목적은 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 중에서도 특히 유기 전계 발광 소자 재료로서 바람직하게 사용되는 페이셜-트리스오르토메탈화 이리듐 착물을, 반응 기질을 혼합한 후에 가열하여 반응시키는 종래의 제조 방법과 비교하여 고선택적으로 얻기 위한 새로운 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0019] 본 발명의 제 2 의 목적은, 페이셜-트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 높은 비율로 함유하는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 사용하여, 발광 효율 및 내구성이 우수한 발광 재료와, 그 발광 재료를 사용한 발광 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

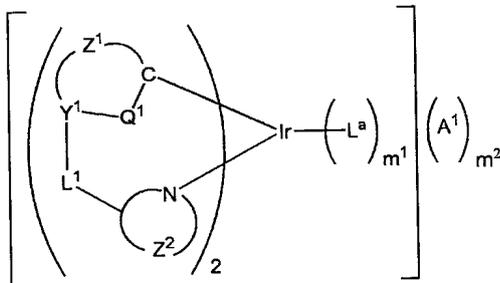
- [0020] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서, 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법을 예의 검토해왔다. 그 결과, 전술한 공지된 제조 방법에 있어서의 페이셜체와 메리디오널체의 생성 비율은 의외로 이리듐 원료인 오르토메탈화 이리듐 착물과 2 자리 유기 배위자의 첨가 방법에 크게 의존하는 것을 알아내었다. 즉, 이리듐 원료와 2 자리 유기 배위자의 2 종의 반응 기질 중 적어도 어느 일방의 반응 기질을 예비 가열하고, 그 후, 이리듐 원료와 2 자리 유기 배위자를 혼합하여 반응시킴으로써, 특허문헌 1 ~ 3 에 기재한 제조 방법과 같이 2 종의 반응 기질을 혼합한 후에 가열 반응시키는 방법보다 메리디오널체의 생성이 억제되고 페이셜체의 순도가 크게 향상되는 것을 분명히 하였다. 지금까지, 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 기하

이성체인 페이셜체와 메리디오널체의 생성 비율에 관해서, 이리듐 원료인 오르토메탈화 이리듐 착물과 2 자리 유기 배위자의 첨가 방법에 의존하는 것은 개시되어 있지 않아, 본 실험 사실은 발명자들의 거듭된 치밀한 실험에 의해서 얻어진 중요하면서 새로운 지견이다. 이와 같이, 본 발명자들은, 유기 전계 발광 소자 재료로서 바람직하게 사용되는 페이셜-트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 종래의 제조 방법보다 고순도로 제조하는 방법을 개발하는 것에 성공하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0021] 페이셜체의 트리스오르토메탈화 이리듐 착물은 그 기하 이성체인 메리디오널체보다 발광 효율 및 안정성으로 우수한 것이 분명하게 되어 있기 때문에, 본 발명에 의해서 제조된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 발광 재료로서 사용함으로써, 고효율이면서 또한 고내구성의 발광 소자를 제작할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0022] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법은, 반응 기질로서 일반식 (화학식 4) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물과 일반식 (화학식 5) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자를 반응시켜, 일반식 (화학식 6) 으로 나타내는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 제조하는 방법으로서, 오르토메탈화 이리듐 착물 또는 2 자리 유기 배위자의 적어도 어느 일방을 예비 가열하는 공정 (1) 과, 오르토메탈화 이리듐 착물과 2 자리 유기 배위자를 혼합하는 공정 (2) 와, 오르토메탈화 이리듐 착물과 2 자리 유기 배위자를 반응시키는 공정 (3) 을 순차적으로 갖는 것을 특징으로 한다.

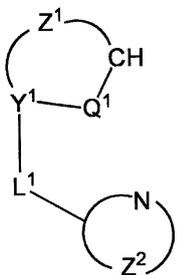
[0023] [화학식 4]



[0024]

[0025] (일반식 (화학식 4) 중, L^a 는 배위자를 나타낸다. A^1 은 카운터 아니온을 나타낸다. m^1 은 1 또는 2 를 나타낸다. m^2 는 0 또는 1 을 나타낸다. Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 5 원자 고리 또는 6 원자 고리를 형성하는 것에 필요한 비금속 원자군을 나타낸다. 또한, 형성되는 고리는 또다시 다른 고리와 축합 고리를 형성해도 된다. L^1 은 단결합 또는 2 개의 기를 나타낸다. Y^1 은 질소 원자 또는 탄소 원자를 나타낸다. Y^1 이 질소 원자일 때에는, Q^1 은 탄소 원자와 Y^1 이 단결합으로 결합하고 있는 것을 나타낸다. Y^1 이 탄소 원자일 때에는, Q^1 은 탄소 원자와 Y^1 이 이중 결합으로 결합하고 있는 것을 나타낸다)

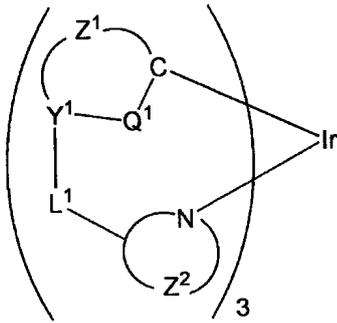
[0026] [화학식 5]



[0027]

[0028] (일반식 (화학식 5) 중, Z^1 , Z^2 , Y^1 , Q^1 및 L^1 은 각각 일반식 (화학식 4) 의 경우와 동일한 의미이다)

[0029] [화학식 6]



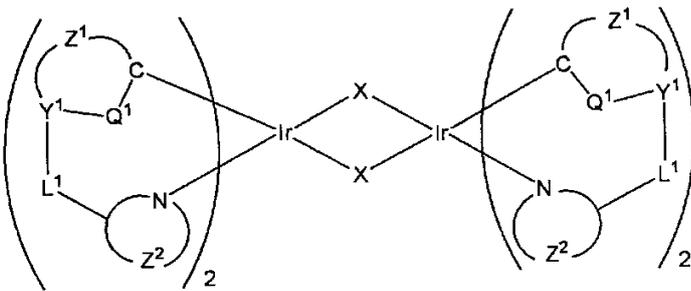
[0030]

[0031] (일반식 (화학식 6) 중, Z^1 , Z^2 , Y^1 , Q^1 및 L^1 은 각각 일반식 (화학식 4) 의 경우와 동일한 의미이다)

[0032] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 상기 공정 (1) 이 오르토메탈화 이리듐 착물 또는 2 자리 유기 배위자의 어느 일방을 예비 가열하는 공정인 것이 바람직하다. 보다 효율적으로 반응을 실시할 수 있다.

[0033] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 오르토메탈화 이리듐 착물이 일반식 (화학식 7) 로 나타내는 화합물인 형태를 포함한다.

[0034] [화학식 7]



[0035]

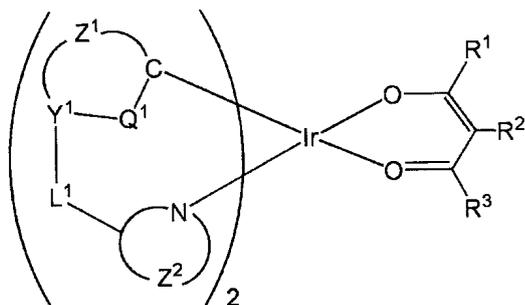
[0036] (일반식 (화학식 7) 중, X 는 할로겐 원자를 나타낸다. Z^1 , Z^2 , Y^1 , Q^1 및 L^1 은 각각 일반식 (화학식 4) 의 경우와 동일한 의미이다)

[0037] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 상기 L^a 가 모노아니온성 배위자인 형태를 포함한다.

[0038] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 상기 L^a 가 중성 배위자인 형태를 포함한다.

[0039] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 오르토메탈화 이리듐 착물이 일반식 (화학식 8) 로 나타내는 화합물인 형태를 포함한다.

[0040] [화학식 8]

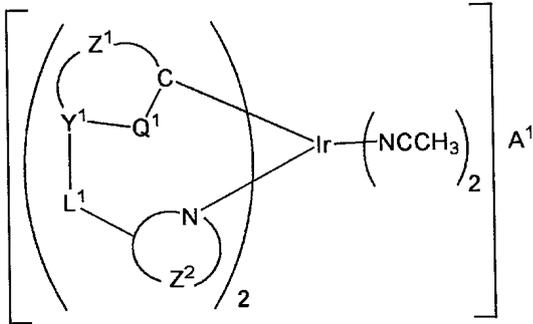


[0041]

[0042] (일반식 (화학식 8) 중, $R^1 \sim R^3$ 은 수소 원자, 중수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. Z^1, Z^2, Y^1, Q^1 및 L^1 은 각각 일반식 (화학식 4) 의 경우와 동일한 의미이다)

[0043] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 오르토메탈화 이리듐 착물이 일반식 (화학식 9) 로 나타내는 화합물인 형태를 포함한다.

[0044] [화학식 9]

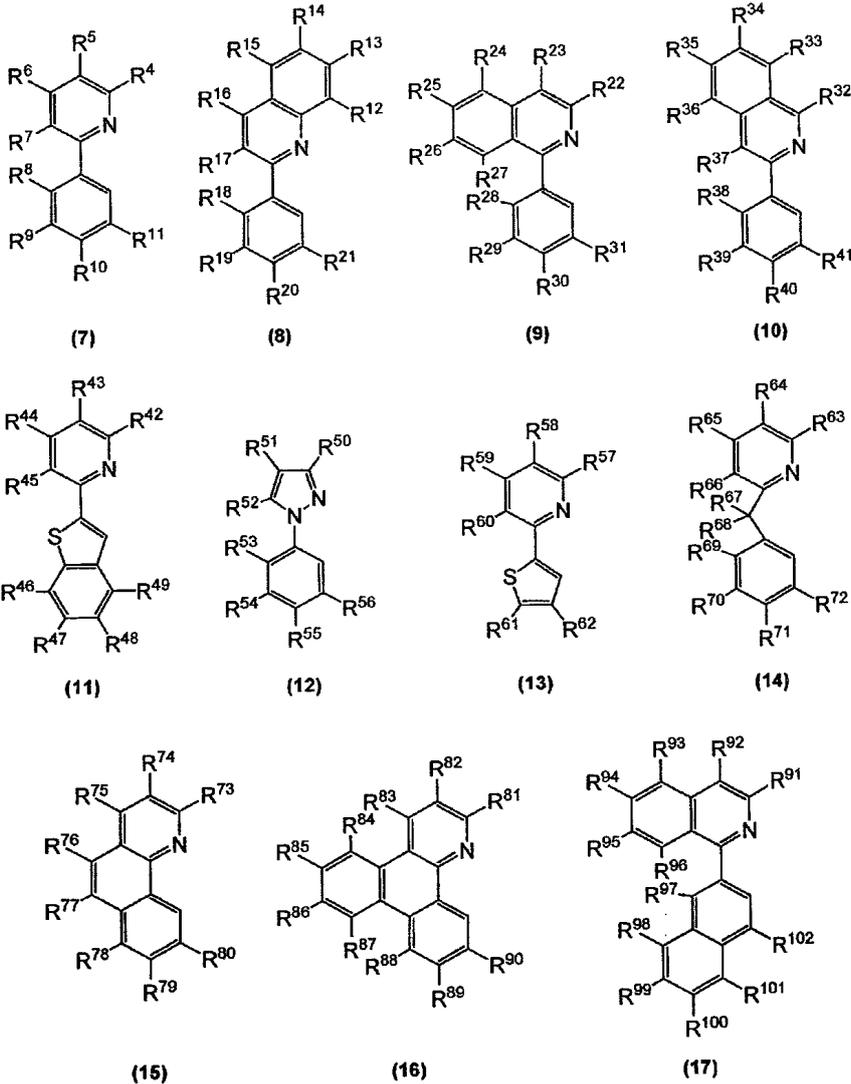


[0045]

[0046] (일반식 (화학식 9) 중, A^1, Z^1, Z^2, Y^1, Q^1 및 L^1 은 각각 일반식 (화학식 4) 의 경우와 동일한 의미이다)

[0047] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 2 자리 유기 배위자가 일반식 (화학식 10) 에 나타내는 (7) ~ (17) 중에서 선택되는 적어도 1 개인 형태를 포함한다.

[0048] [화학식 10]



[0049]

[0050] (일반식 (화학식 10) 에 나타내는 (7) ~ (17) 중, $R^4 \sim R^{102}$ 는 수소 원자, 중수소 원자 또는 치환기를 나타낸다)

[0051] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 상기 공정 (3) 의 반응 온도가 100 ~ 300 °C 의 범위인 것이 바람직하다. 페이셜체의 생성 비율을 보다 높일 수 있다.

[0052] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 상기 공정 (1) 의 예비 가열 온도가 상기 공정 (3) 의 반응 온도 이하이면서, 또한 100 ~ 300 °C 의 범위인 것이 바람직하다. 페이셜체의 생성 비율을 보다 높일 수 있다.

[0053] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 상기 공정 (1) 이 2 자리 유기 배위자를 예비 가열하는 공정인 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 상기 공정 (3) 을 마이크로파 조사하에서 실시하는 것이 바람직하다. 단시간에 승온할 수 있기 때문에, 페이셜체의 생성 비율을 보다 높일 수 있다.

[0055] 본 발명에 관련된 발광 재료는 본 발명에 관련된 제조 방법으로 제조한 트리스오르토메탈화 이리듐 착물로 이루어진다.

[0056] 본 발명에 관련된 발광 소자는 본 발명에 관련된 발광 재료를 사용하여 이루어진다.

발명의 효과

[0057] 본 발명은 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 중에서도, 특히 유기 전계 발광 소자 재료로서 바람직하게 사용되는 페이셜-트리스오르토메탈화 이리듐 착물을, 반응 기질을 혼합한 후에 가열하여 반응시키는 종래의 제조 방법과 비교하여 고선택적으로 얻기 위한 새로운 제조 방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, 페이셜-트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 높은 비율로 함유하는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 사용하여, 발광 효율 및 내구성이 우수한 발광 재료와, 그 발광 재료를 사용한 발광 소자를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 다음으로, 본 발명에 관해서 실시형태를 나타내어 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 기재에 한정되어 해석되는 것은 아니다. 본 발명의 효과를 나타내는 한, 실시형태는 여러 가지 변형을 해도 된다.

[0059] 본 명세서에 있어서, 일반식 (화학식 4) ~ (화학식 9) 및 (화학식 10) 의 (7) ~ (17) 에 기재된 기호 (Z^1 , Z^2 , Y^1 , Q^1 , L^1 , L^a , m^1 , m^2 , A^1 , X , $R^1 \sim R^{102}$) 에 대해서, 이하에 상세히 설명한다.

[0060] Z^1 및 Z^2 는 각각 독립적으로 5 원자 고리 또는 6 원자 고리를 형성하는 데에 필요한 비금속 원자군을 나타낸다. 형성되는 고리는 치환기를 가지고 있어도 되고, 또한 다시 다른 고리와 축합 고리를 형성해도 된다. 치환기로는, 예를 들어, 할로겐 원자, 알킬기, 치환 알킬기, 페녹시기, 치환 페녹시기, 아릴기, 치환 아릴기, 알콕시기, 치환 알콕시기, 디알킬아미노기 또는 치환 디알킬아미노기이다. 바람직하게는, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 30 의 치환 알킬기, 탄소수 6 ~ 30 의 페녹시기, 탄소수 6 ~ 30 의 치환 페녹시기, 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기, 탄소수 6 ~ 30 의 치환 아릴기, 탄소수 1 ~ 30 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 30 의 치환 알콕시기, 탄소수 2 ~ 30 의 디알킬아미노기 또는 탄소수 2 ~ 30 의 치환 디알킬아미노기이다. 보다 바람직하게는, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 10 의 치환 알킬기, 탄소수 6 ~ 10 의 아릴기, 탄소수 6 ~ 10 의 치환 아릴기, 탄소수 1 ~ 10 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 10 의 치환 알콕시기이다. 특히 바람직하게는, 할로겐 원자, 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기 또는 탄소수 1 ~ 4 의 치환 알킬기이다.

[0061] Z^1 이 형성하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리로는 방향족 고리 또는 복소 방향족 고리가 바람직하고, 방향족 고리가 보다 바람직하다. Z^1 이 형성하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리는, 예를 들어, 퀴놀린 고리, 벤조퀴놀린 고리, 퀴놀살린 고리, 이소퀴놀린 고리, 페난트리딘 고리, 페나진 고리, 아크리딘 고리, 트리아졸 고리, 이미다조페난트리딘 고리, 프탈라진 고리, 퀴나졸린 고리, 나프티리딘 고리, 신놀린 고리, 페리미딘 고리, 페난트롤린 고리, 벤즈이미다졸 고리, 벤즈옥사졸 고리, 벤즈티아졸 고리, 이미다졸 고리, 티아졸 고리, 옥사졸 고리, 피롤 고리, 옥사디아졸 고리, 티아디아졸 고리, 피라졸 고리, 1,2,3-트리아졸 고리, 1,2,4-트리아졸 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 피리다진 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 디벤조티오펜 고리, 디벤조푸란 고리, 카르바졸 고리 또는 벤젠 고리를 들 수 있다. 이들 중, 피롤 고리, 피리딘 고리, 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 디벤조티오펜 고리, 디벤조푸란 고리, 카르바졸 고리 또는 벤젠 고리가 바람직하다. 나프탈렌 고리, 플루오렌 고리, 디벤조티오펜 고리, 디벤조푸란 고리, 카르바졸 고리 또는 벤젠 고리가 보다 바람직하고, 벤젠 고리가 특히 바람직하다.

[0062] Z^2 가 형성하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리로는 복소 방향족 고리가 바람직하다. Z^2 가 형성하는 5 원자 고리 또는 6 원자 고리는, 예를 들어, 이미다졸 고리, 티아졸 고리, 옥사졸 고리, 피롤 고리, 옥사디아졸 고리, 티아디아졸 고리, 피라졸 고리, 1,2,3-트리아졸 고리, 1,2,4-트리아졸 고리, 셀레나졸 고리, 피리딘 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리 또는 피리다진 고리를 들 수 있다. 이들 중, 이미다졸 고리, 티아졸 고리, 1,2,3-트리아졸 고리, 1,2,4-트리아졸 고리, 옥사졸 고리, 피롤 고리, 피라졸 고리, 피리딘 고리 또는 피리미딘 고리가 바람직하고, 피라졸 고리 또는 피리딘 고리가 더욱 바람직하다.

[0063] L^1 은 단결합 또는 2 개의 기를 나타낸다. 2 개의 기로는, 예를 들어, $-C(R)(R')$, $-N(R)-$, $-O-$, $-P(R)-$ 또는 $-S-$ 를 들 수 있다. 여기서, R 및 R' 는 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기로는, 예를 들어, 할로겐 원자, 지방족기, 방향족기, 복소 고리기, 시아노기, 니트로기이다. L^1 은 바람직하게는 단결합, 또는 $-C(R)(R')$ 로서, R 및 R' 가 수소 원자, 지방족기 또는 방향족기인 경우이다. L^1 로서 특히 바람직하게는 단결합이다.

- [0064] Y^1 은 질소 원자 또는 탄소 원자를 나타낸다. Y^1 이 질소 원자일 때에는, Q^1 은 탄소 원자와 Y^1 사이의 결합이 단결합인 것을 나타낸다. Y^1 이 탄소 원자일 때에는, Q^1 은 탄소 원자와 Y^1 사이가 이중 결합인 것을 나타낸다.
- [0065] Q^1 은 원자간의 결합을 나타낸다. Y^1 이 질소 원자일 때에는, Q^1 은 탄소 원자와 Y^1 이 단결합으로 결합하고 있는 것을 나타낸다. Y^1 이 탄소 원자일 때에는, Q^1 은 탄소 원자와 Y^1 이 이중 결합으로 결합하고 있는 것을 나타낸다.
- [0066] L^a 는 배위자라면, 한자리 배위자 또는 2 자리 배위자인 것은 묻지 않는다. L^a 에 금속 (예를 들어, 이리듐) 이 포함되어도 상관없으며, 이른바 복합 착물을 형성해도 된다.
- [0067] 또한, L^a 는 아니온성 배위자 또는 중성 배위자가 바람직하다. 모노아니온성 배위자 또는 중성 배위자가 특히 바람직하다.
- [0068] 다음으로, 구체적으로 바람직한 L^a 의 구조를 나타낸다. 한자리의 아니온성 배위자로는, 예를 들어, 할로겐 배위자, 하이드록시 배위자, 알콕사이드 배위자, 페녹사이드 배위자, 티오시아네이트 배위자, 시아네이트 배위자 또는 이소시아네이트 배위자이다. 2 자리의 아니온성 배위자로는, 예를 들어, β -디케토네이트 배위자, 아세틸아세토네이트 배위자, 아세트산 배위자 또는 피콜린산 배위자이다.
- [0069] 한자리의 중성 배위자로는, 니트릴 배위자 (예를 들어, 아세토니트릴 배위자, 프로피오니트릴 배위자), 술폭사이드 배위자 (예를 들어, 디메틸술폭사이드 배위자), 아마이드 배위자 (예를 들어, 디메틸포름아미드 배위자), 에테르 배위자 (예를 들어, 테트라하이드로푸란 배위자), 물 배위자, 암모니아 배위자, 아민 배위자, 피페리딘 배위자, 피리딘 배위자, 피라진 배위자이다. 2 자리의 중성 배위자로는, 예를 들어, 비피리딘 배위자, 페난트롤린 배위자, 디피리딜아민 배위자, 에틸렌디아민 배위자이다.
- [0070] m^1 은 1 또는 2 를 나타낸다. L^a 가 한자리 배위자일 때에는 $m^1 = 2$ 가 바람직하고, L^a 가 2 자리 배위자일 때에는 $m^1 = 1$ 이 바람직하다.
- [0071] m^2 는 0 또는 1 을 나타낸다. L^a 가 한자리의 모노아니온성 배위자일 때에는 $m^2 = 1$ 이 바람직하고, L^a 가 2 자리의 모노아니온성 배위자일 때에는 $m^2 = 0$ 이 바람직하고, L^a 가 중성 배위자일 때에는 $m^2 = 1$ 이 바람직하다.
- [0072] A^1 은 카운터 아니온을 나타낸다. 카운터 아니온으로는, 아니온성이면 특별히 제한은 없지만, 카운터 모노아니온이 바람직하다. 카운터 아니온은, 예를 들어, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , $CF_3CF_2CF_2COO^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- , $CH_3SO_3^-$, ClO_4^- , SbF_6^- 를 들 수 있다. 이 중에서도 바람직하게는 Cl^- , PF_6^- , BF_4^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$ 이다.
- [0073] X 는 할로겐 원자를 나타낸다. 바람직하게는 염소 원자 또는 브롬 원자이고, 더욱 바람직하게는 염소 원자이다.
- [0074] $R^1 \sim R^{102}$ 는 수소 원자, 중수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기로는, 예를 들어, 알킬기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 10 이고, 예를 들어, 메틸, 에틸, iso-프로필, tert-부틸, n-옥틸, n-데실, n-헥사데실, 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실을 들 수 있다), 알케닐기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 2 ~ 10 이고, 예를 들어, 비닐, 알릴, 2-부텐일, 3-펜텐일을 들 수 있다), 알킬닐기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 2 ~ 10 이고, 예를 들어, 프로파르길, 3-펜텐일을 들 수 있다), 아릴기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 6 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 6 ~ 12 이고, 예를 들어, 페닐, p-메틸페닐, 나프틸, 안트라닐을 들 수 있다), 아미노기 (바람직하게는 탄소수 0 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 0 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 0 ~ 10 이고, 예를 들어, 아미노, 메틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디벤질아미노, 디페닐아미노, 디톨릴아미노를 들

수 있다), 알콕시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 10 이고, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 부톡시, 2-에틸헥실옥시를 들 수 있다), 아릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 6 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 6 ~ 12 이고, 예를 들어, 페닐옥시, 1-나프틸옥시, 2-나프틸옥시를 들 수 있다), 헤테로 고리 옥시기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 이고, 예를 들어, 피리딜옥시, 피라질옥시, 피리미딜옥시, 퀴놀릴옥시를 들 수 있다), 아실기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 이고, 예를 들어, 아세틸, 벤조일, 포르밀, 피발로일을 들 수 있다), 알콕시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 2 ~ 12 이고, 예를 들어, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐을 들 수 있다), 아릴옥시카르보닐기 (바람직하게는 탄소수 7 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 7 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 7 ~ 12 이고, 예를 들어, 페닐옥시카르보닐을 들 수 있다), 아실옥시기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 2 ~ 10 이고, 예를 들어, 아세톡시, 벤조일옥시를 들 수 있다), 아실아미노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 2 ~ 10 이고, 예를 들어, 아세틸아미노, 벤조일아미노를 들 수 있다), 알콕시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 2 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 2 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 2 ~ 12 이고, 예를 들어, 메톡시카르보닐아미노를 들 수 있다), 아릴옥시카르보닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 7 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 7 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 7 ~ 12 이고, 예를 들어, 페닐옥시카르보닐아미노를 들 수 있다), 술포닐아미노기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 이고, 예를 들어, 메탄술포닐아미노, 벤젠술포닐아미노를 들 수 있다), 술포모일기 (바람직하게는 탄소수 0 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 0 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 0 ~ 12 이고, 예를 들어, 술포모일, 메틸술포모일, 디메틸술포모일, 페닐술포모일을 들 수 있다), 카르바모일기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 이고, 예를 들어, 카르바모일, 메틸 카르바모일, 디에틸카르바모일, 페닐카르바모일을 들 수 있다), 알킬티오기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 이고, 예를 들어, 메틸티오, 에틸티오를 들 수 있다), 아릴티오기 (바람직하게는 탄소수 6 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 6 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 6 ~ 12 이고, 예를 들어, 페닐티오를 들 수 있다), 헤테로 고리 티오기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 이고, 예를 들어, 피리딜티오, 2-벤즈이미다졸릴티오, 2-벤즈옥사졸릴티오, 2-벤즈티아졸릴티오를 들 수 있다), 술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 이고, 예를 들어, 메실, 토실을 들 수 있다), 술포닐기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 이고, 예를 들어, 메탄술포닐, 벤젠술포닐을 들 수 있다), 우레이도기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 이고, 예를 들어, 우레이도, 메틸우레이도, 페닐우레이도를 들 수 있다), 인산아미드기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 20, 특히 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 이고, 예를 들어, 디에틸인산아미드, 페닐인산아미드를 들 수 있다), 하이드록시기, 메르캡토기, 할로젠 원자 (예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다), 시아노기, 술포기, 카르복실기, 니트로기, 트리플루오로메틸기, 하이드록삼산기, 술포노기, 하이 드라지노기, 이미노기, 헤테로 고리기 (바람직하게는 탄소수 1 ~ 30, 보다 바람직하게는 탄소수 1 ~ 12 이고, 헤테로 원자로는, 예를 들어, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자이고, 구체적으로는, 이미다졸릴, 피리딜, 퀴놀릴, 푸릴, 티에닐, 피페리딜, 모르폴리노, 벤즈옥사졸릴, 벤즈이미다졸릴, 벤즈티아졸릴, 카르바졸릴기, 아제피닐기 등을 들 수 있다), 실릴기 (바람직하게는 탄소수 3 ~ 40, 보다 바람직하게는 탄소수 3 ~ 30, 특히 바람직하게는 탄소수 3 ~ 24 이고, 예를 들어, 트리메틸실릴, 트리페닐실릴을 들 수 있다), 실릴옥시기 (바람직하게는 탄소수 3 ~ 40, 보다 바람직하게는 탄소수 3 ~ 30, 특히 바람직하게는 탄소수 3 ~ 24 이고, 예를 들어, 트리메틸실릴옥시, 트리페닐실릴옥시를 들 수 있다) 를 들 수 있다. 바람직한 치환기는 시아노기, 트리플루오로메틸기, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아미노기, 또는 헤테로 고리기이다.

[0075] R^1 및 R^3 으로는, $R^1 \sim R^{102}$ 로서 상기에 예시한 것 중에서도 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 특히 바람직하다. 알킬기는, 예를 들어, 메틸, 에틸, iso-프로필, tert-부틸이다. 이 중에서, 메틸, tert-부틸이 보다 바람직하고, 메틸이 가장 바람직하다.

[0076] R^2 로는, $R^1 \sim R^{102}$ 로서 상기에 예시한 것 중에서도 수소 원자, 중수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기가 보다 바람직하고, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기가 특히 바람직하고, 수소 원자가 가장 바람직하다.

- [0077] $R^4 \sim R^{102}$ 로는, $R^1 \sim R^{102}$ 로서 상기에 예시한 것 중에서도 수소 원자, 중수소 원자, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 불소 원자, 탄소수 1 ~ 30 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 30 의 알콕시기, 탄소수 6 ~ 30 의 아릴기, 탄소수 0 ~ 30 의 아미노기가 보다 바람직하고, 수소 원자, 불소 원자, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 6 ~ 20 의 아릴기, 탄소수 0 ~ 20 의 아미노기가 특히 바람직하다.
- [0078] 본 실시형태에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법은 반응 기질로서 일반식 (화학식 4) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물과 일반식 (화학식 5) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자를 반응시켜, 일반식 (화학식 6) 으로 나타내는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 제조하는 방법으로서, 오르토메탈화 이리듐 착물 또는 2 자리 유기 배위자의 적어도 어느 일방을 예비 가열하는 공정 (1) 과, 오르토메탈화 이리듐 착물과 2 자리 유기 배위자를 혼합하는 공정 (2) 와, 오르토메탈화 이리듐 착물과 2 자리 유기 배위자를 반응시키는 공정 (3) 을 순차적으로 갖는다.
- [0079] 일반식 (화학식 4) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물은 일반식 (화학식 7) 로 나타내는 화합물, 일반식 (화학식 8) 로 나타내는 화합물 또는 일반식 (화학식 9) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0080] 일반식 (화학식 7) 로 나타내는 화합물은 L^a 로서 할로젠 배위자가 배워진 이리듐 2 핵 착물이다. 할로젠 배위자로는, 예를 들어, 염소, 브롬, 요오드, 불소이다. 이 중에서, 염소가 배워진 형태 (이후, 염소 가교 이리듐 다имер라고 하는 경우도 있다) 가 특히 바람직하다. 일반식 (화학식 8) 로 나타내는 화합물은 L^a 로서 β -디케토네이트 배위자가 배워진 오르토메탈화 이리듐 착물이다. 일반식 (화학식 9) 로 나타내는 화합물은 L^a 로서 아세토니트릴 배위자가 배워진 오르토메탈화 이리듐 착물이다.
- [0081] 일반식 (화학식 5) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자는 이리듐-질소 결합 또는 이리듐-탄소 결합을 형성할 수 있는 2 자리 유기 배위자인 것을 특징으로 하고 있다. 2 자리 유기 배위자는 일반식 (화학식 10) 에 나타내는 (7) ~ (17) 중에서 선택되는 적어도 1 개인 것이 바람직하다. 일반식 (화학식 10) 에 나타내는 (7), (8), (9) 또는 (15) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자가 보다 바람직하고, 일반식 (화학식 10) 에 나타내는 (7), (9) 또는 (15) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자가 특히 바람직하며, 일반식 (화학식 10) 에 나타내는 (7) 또는 (15) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자가 가장 바람직하다. 그 밖에, 2 자리 유기 배위자로서, 국제 공개 제 01/041512호, 국제 공개 제 02/15645호 및 일본 공개특허공보 2001-247859호에 기재된 2 자리 유기 배위자를 들 수 있다.
- [0082] 본 발명에 있어서, 공정 (3) 에 있어서 소정의 반응 온도로 승온하기 위한 가열 수단은 특별히 한정되지 않고, 오일 배스, 맨틀 히터, 블록 히터 또는 열매순환식 재킷 등의 종래의 외부 가열 방식 또는 마이크로파 조사 방식 중 어느 것이나 적용할 수 있다. 단, 보다 단시간에, 보다 높은 폐이열체 선택률을 얻기 위해서는 마이크로파 조사 방식을 선택하는 것이 바람직하다.
- [0083] 마이크로파의 주파수에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 300 MHz ~ 300 GHz 가 바람직하고, 500 MHz ~ 10000 MHz 가 보다 바람직하고, 2000 MHz ~ 3000 MHz 가 특히 바람직하며, 2400 MHz ~ 2500 MHz 가 가장 바람직하다.
- [0084] 마이크로파 조사 방식에 의한 가열인 경우의 반응 시간은 마이크로파 반응 장치의 출력, 유기 배위자, 사용하는 용매의 종류 및 액량에 의존하는데, 1 분 ~ 180 분이 바람직하고, 3 분 ~ 120 분이 보다 바람직하고, 5 분 ~ 90 분이 특히 바람직하고, 10 분 ~ 60 분이 가장 바람직하다.
- [0085] 마이크로파는 원하는 반응 온도에 도달하더라도 출력을 변동 (저하) 시키지 않고, 소정의 일정 출력으로 계속해서 조사하는 것이 바람직하다. 마이크로파의 출력은 1 W ~ 15 kW 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 100 W ~ 10 kW 이고, 특히 바람직하게는 500 W ~ 8 kW 이고, 특히 바람직하게는 1 kW ~ 6 kW 이다.
- [0086] 한편, 오일 배스, 맨틀 히터 등에 의한 외부 가열인 경우에는, 반응 시간은 유기 배위자, 사용하는 용매의 종류 및 액량에 의존하는데, 10 분 ~ 96 시간이 바람직하고, 1 시간 ~ 72 시간이 보다 바람직하고, 1 시간 ~ 48 시간이 특히 바람직하며, 1 시간 ~ 24 시간이 가장 바람직하다.
- [0087] 본 실시형태에서는, 반응을 원활하게 진행시키기 위해서 반응 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 반응 용매로는 특별히 제한은 없지만, 알코올계 용매, 프로톤성 용매, 비프로톤성 용매, 탄화수소계 용매, 니트릴계 용매, 이온성 용매 등이 바람직하게 사용된다. 사용되는 반응 용매의 비점으로는, 100 °C ~ 300 °C 가 바람직하고, 150 °C ~ 285 °C 가 보다 바람직하고, 160 °C ~ 250 °C 가 특히 바람직하며, 180 °C ~ 230 °C 가

가장 바람직하다. 이러한 반응 용매로는, 예를 들어, 2-에톡시에탄올, DMF (N,N-디메틸포름아미드), 디글라임, 도데칸, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 글리세린을 들 수 있다. 그 중에서도 2-에톡시에탄올, DMF, 디글라임, 도데칸, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올이 바람직하고, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올 등의 디올이 특히 바람직하다. 이들 반응 용매는 단독으로 또는 2 종 이상을 함유하는 혼합 용매로서 사용할 수 있다.

[0088] 본 실시형태에 있어서는, 일반식 (화학식 4) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물과 일반식 (화학식 5) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자의 2 종의 반응 기질 중 적어도 어느 일방의 반응 기질을 예비 가열하는데, 이 때, 적어도 어느 일방의 반응 기질을 미리 분산매에 균일하게 용해 또는 균일하게 분산시켜도 된다. 분산매는 상기 반응 용매에서 예시한 것을 1 종 또는 2 종 이상을 혼합하여 이용할 수 있는데, 반응 용매와 동종인 것을 선택하는 것이 바람직하다. 본 실시형태에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 공정 (1) 이 오르토메탈화 이리듐 착물 또는 2 자리 유기 배위자의 어느 일방을 예비 가열하는 공정인 것이 바람직하다. 특히, 예비 가열되는 반응 기질이 일반식 (화학식 5) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자인 것이 바람직하다. 따라서, 일반식 (화학식 5) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자 또는 일반식 (화학식 5) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자를 함유하는 반응 용액을 예비 가열하고, 거기에 일반식 (화학식 4) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물 또는 일반식 (화학식 4) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물을 함유하는 반응 용액을 첨가하여, 가열 반응시키는 것이 특히 바람직하다. 또한, 일방만을 예비 가열하는 경우에는, 예비 가열하지 않은 쪽의 반응 기질을 분말로서 첨가하거나, 또는 예비 가열하지 않은 쪽의 반응 기질을 용해 또는 분산시키는 분산매의 양을 최소한으로 하는 것이 바람직하다. 이로써, 예비 가열된 반응 용액의 온도의 저하를 억제할 수 있다.

[0089] 본 실시형태에 관련된 제조 방법에서는, 공정 (1) ~ 공정 (3) 을 불활성 가스 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하고, 질소 분위기하 또는 아르곤 분위기하에서 실시하는 것이 특히 바람직하다.

[0090] 본 실시형태에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 상기 공정 (3) 의 반응 온도가 100 °C ~ 300 °C 의 범위인 것이 바람직하다. 반응 온도는 155 °C ~ 300 °C 의 범위인 것이 보다 바람직하고, 155 °C ~ 285 °C 의 범위인 것이 특히 바람직하고, 160 °C ~ 250 °C 의 범위인 것이 보다 특히 바람직하며, 180 °C ~ 230 °C 의 범위인 것이 가장 바람직하다. 반응 온도가 100 °C 미만에서는, 메리디오널체의 생성 비율이 높아지는 경향이 있다. 반응 온도가 300 °C 를 초과하면, 분해 반응이 진행되기 쉬워져 수율이 저하될 우려가 있다.

[0091] 본 실시형태에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 상기 공정 (1) 의 예비 가열 온도가 상기 공정 (3) 의 반응 온도 이하이고, 예비 가열 온도와 반응 온도 사이의 온도차가 작은 것이 바람직하다. 예비 가열 온도와 상기 반응 온도 사이의 온도차가 100 °C 이하인 것이 바람직하고, 50 °C 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 °C 이하인 것이 특히 바람직하며, 10 °C 이하인 것이 가장 바람직하다. 온도차가 100 °C 를 초과하면, 반응 온도에 도달하기까지의 시간이 길어져, 메리디오널체의 생성 비율이 높아지고, 페이셜체의 생성 비율이 낮아질 우려가 있다.

[0092] 본 실시형태에 관련된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 제조 방법에서는, 상기 공정 (1) 의 예비 가열 온도가 상기 공정 (3) 의 반응 온도 이하이면서, 또한 100 °C ~ 300 °C 의 범위인 것이 바람직하다. 예비 가열 온도는 155 °C ~ 300 °C 의 범위인 것이 보다 바람직하고, 155 °C ~ 285 °C 의 범위인 것이 특히 바람직하고, 160 °C ~ 250 °C 의 범위인 것이 보다 특히 바람직하며, 180 °C ~ 230 °C 의 범위인 것이 가장 바람직하다. 예비 가열 온도가 100 °C 미만에서는, 메리디오널체의 생성 비율이 높아지는 경향이 있다. 예비 가열 온도가 300 °C 를 초과하면, 분해 반응이 진행되기 쉬워져 수율이 저하될 우려가 있다.

[0093] 본 실시형태에 관련된 제조 방법에서는, 예비 가열 시간은 원하는 온도에 도달한 후, 60 분 미만인 것이 바람직하고, 30 분 미만이 보다 바람직하고, 15 분 미만이 특히 바람직하며, 5 분 미만이 보다 특히 바람직하다. 본 실시형태에서는, 예비 가열의 목적이 예를 들어 반응 용매 중의 물을 제거하는 것이 아니라, 공정 (2) 로의 준비 공정이기 때문에, 원하는 온도에 도달하면, 바로 다음 공정 (2) 로 진행하는 것이 바람직하다.

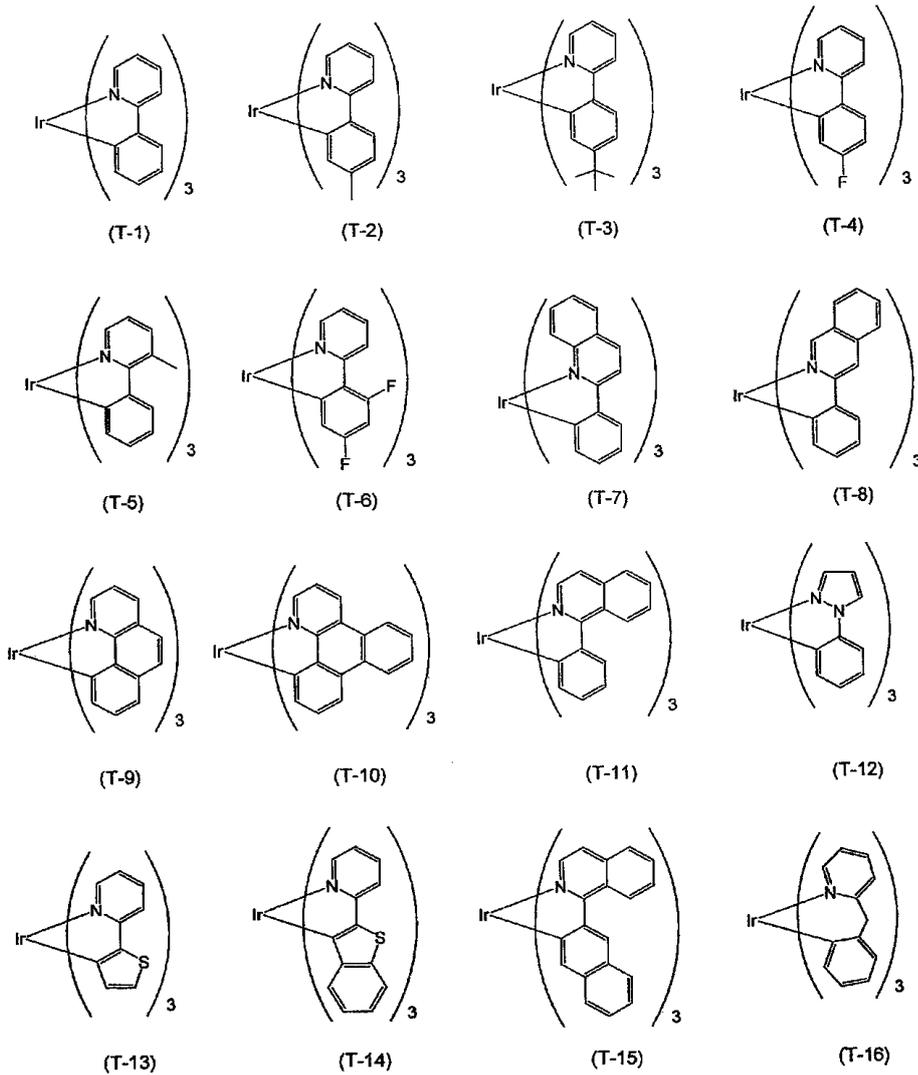
[0094] 공정 (1) 에 있어서, 예비 가열한 후에는 방랭 공정을 거치지 않고서, 계속되는 공정 (2) 및 공정 (3) 을 실시하는 것이 바람직하다. 여기서 방랭에는, 공정 (1) 과 공정 (2) 사이에 마이크로파 조사를 중단한 것에 의한 온도 저하, 약품을 첨가한 것에 의한 온도 저하 등의 일시적인 온도 저하를 포함하지 않는다. 즉, 본 명세서에서의 방랭 공정이란, 소정의 온도가 될 때까지 방치하거나 또는 냉각하는 등 의도적으로 온도를 저하시키는 공정을 말한다. 따라서, 온도 저하는, 예를 들어, 30 °C 미만에 그치는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게

는 20 °C 미만, 특히 바람직하게는 10 °C 미만이다. 본 실시형태에 관련된 제조 방법은, 페이셜체가 생성되는 온도가 메리디오닐체가 생성되는 반응 온도보다 높은 것을 이용하여, 페이셜체의 생성 비율을 높이는 것이다. 따라서, 2 종의 반응 기질을 혼합하였을 때를 개시시로 하는 반응의 초기 상태에 있어서, 혼합물의 온도를 보다 높은 온도로 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 공정 (2) 에 있어서, 반응 기질을 혼합하였을 때의 혼합물 (용매를 사용한 경우에는 반응 용액이다) 의 온도가 105 °C 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 155 °C 이상이고, 특히 바람직하게는 180 °C 이상이다.

- [0095] 본 실시형태에 관련된 제조 방법은 통상적으로 상압에서 실시되지만, 필요에 따라서 가압하 또는 감압하에서 실시해도 상관없다.
- [0096] 본 실시형태에 관련된 제조 방법에서는, 상기 반응 기질 외에, 반응을 촉진시키기 위해서 알칼리 금속을 함유하는 무기 염기 (예를 들어, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 탄산수소칼륨), 또는 유기 아민 (예를 들어, 디에틸아민, 트리에틸아민, 트리이소부틸아민, 트리에탄올아민) 등의 염기를 첨가하여 실시해도 된다.
- [0097] 본 실시형태에 관련된 제조 방법에서는, 상기 반응 기질 외에, 반응을 촉진시키기 위해서, $AgCF_3SO_3$, $AgCF_3COO$, $AgClO_4$, $AgBF_4$, $AgBPh_4$ 또는 $AgPF_6$ 등의 은 화합물을 첨가하여 실시해도 된다.
- [0098] 본 실시형태에 관련된 제조 방법에 있어서, 일반식 (화학식 5) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자의 사용량은 일반식 (화학식 4) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물에 대하여 화학량론비 이상이면 특별히 제한은 없지만, 1 ~ 100 당량이 바람직하다. 일반식 (화학식 4) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물이 일반식 (화학식 7) 인 경우에는, 2 ~ 100 당량이 보다 바람직하고, 5 ~ 80 당량이 특히 바람직하고, 10 ~ 70 당량이 가장 바람직하다. 일반식 (화학식 4) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물이 일반식 (화학식 8) 인 경우에는, 1 ~ 30 당량이 보다 바람직하고, 1 ~ 10 당량이 특히 바람직하고, 1 ~ 5 당량이 가장 바람직하다. 일반식 (화학식 4) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물이 일반식 (화학식 9) 인 경우에는, 1 ~ 30 당량이 보다 바람직하고, 1 ~ 10 당량이 특히 바람직하고, 1 ~ 5 당량이 가장 바람직하다.
- [0099] 공정 (1) 의 예비 가열 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 오일 배스, 맨틀 히터, 블록 히터 또는 열매순환식 재킷 등 종래의 외부 가열 방식 또는 마이크로파 조사 방식이다. 이 중에서, 보다 단시간에 승온할 수 있는 점에서 마이크로파 조사 방식이 바람직하다.
- [0100] 마이크로파의 출력은 반응 용액 1 리터당 0.2 kW ~ 100 kW 의 범위가 바람직하고, 반응 용액 1 리터당 0.5 kW ~ 50 kW 의 범위가 보다 바람직하고, 반응 용액 1 리터당 2 kW ~ 20 kW 의 범위가 특히 바람직하다.
- [0101] 반응 용액의 교반에 관해서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 불활성 가스를 통기시킴으로써 교반하는 방법, 마그네틱 스테러, 교반 날개 등을 사용하는 방법이 바람직하게 사용된다.
- [0102] 본 실시형태에 관련된 제조 방법에 의해서 얻어지는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물에 대해서는, 페이셜체와 메리디오닐체의 기하 이성체가 존재하는데, 그 생성 비율에 관해서는 프로톤 핵자기 공명 (프로톤 NMR : Nuclear Magnetic Resonance), 고속 액체 크로마토그래피 (HPLC : High performance liquid chromatography) 등을 사용하여 분석할 수 있다.
- [0103] 마이크로파 조사의 방법으로서, 싱글 모드 또는 멀티 모드가 존재한다. 본 실시형태에 관련된 제조 방법에서는 어느 쪽도 이용할 수 있지만, 멀티 모드쪽이 보다 바람직하다.
- [0104] 본 실시형태에 관련된 제조 방법에서 사용되는 이리듐 원료 및 생성물인 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 이리듐의 가수 (價數) 에 대해서는, 3 가인 것이 바람직하다.
- [0105] 본 실시형태에 관련된 제조 방법에서 사용되는 마이크로파 조사 장치에 관해서는, 시판품 또는 종래 공지된 것을 모두 사용할 수 있다. 또한, 마이크로파 조사 장치의 상부에 냉각관을 장착하고 반응을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0106] 본 실시형태에 관련된 제조 방법에서 사용되는 반응 용기의 재질에 관해서는 특별히 한정되지 않고, 붕규산 유리, 석영 유리, 폴리테트라플루오로에틸렌 (예를 들어, 테플론 (등록상표)) 등을 들 수 있다.
- [0107] 일반식 (화학식 4) 및 (화학식 7) ~ (화학식 9) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물에 관해서는 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 공지된 방법은, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2002-105055호, 일본 공표특허공보 2008-505076호 또는 W02009/073246호에 기재된 방법을 들 수 있다.

- [0108] 본 실시형태에 관련된 제조 방법에 의해서 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 중에서도 특히 발광 효율이 높은 페이셜체가 종래 제조 방법을 사용한 경우와 비교하여 양호한 순도로 얻어지는 이유는 명확하지 않지만, 일반식 (화학식 4) 로 나타내는 오르토메탈화 이리듐 착물 및 일반식 (화학식 5) 로 나타내는 2 자리 유기 배위자의 반응을, 적어도 어느 일방의 반응 기질을 예비 가열한 후에 2 종의 반응 기질을 혼합하여 실시함으로써, 열평형적으로 유리한 페이셜체의 생성 확률이 향상되었기 때문은 아닌지 본 발명자들은 추측하고 있다. 한편, 종래의 제조 방법 (이리듐 원료인 오르토메탈화 이리듐 착물과 2 자리 유기 배위자의 2 종의 반응 기질을 혼합한 후, 가열 반응시키는 방법) 을 사용하면, 속도론적으로 유리한 메리디오닐체가 생성되기 쉬운 것으로 생각된다.
- [0109] 본 실시형태에 관련된 제조 방법은 가열 수단으로서 마이크로파 조사법을 채용하였을 때에 실용적인 가치가 높다. 가열 수단으로서 마이크로파 조사법을 사용하여 스케일 업하는 경우, 그대로의 마이크로파 출력으로는 반응 용액의 승온 속도가 늦어져, 원하는 반응 온도에 도달할 때까지 스케일 업 전과 비교하여 장시간이 소요된다. 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 제조의 경우, 메리디오닐체는 페이셜체보다 낮은 반응 온도에서 생성되기 쉬워, 스케일 업을 행하면 메리디오닐체가 보다 생성되기 쉬워질 가능성이 있다. 그래서, 스케일 업 전과 동일한 승온 속도를 유지하기 위해서는 마이크로파의 조사 에너지를 반응액량에 대응하여 크게 할 필요가 있지만, 마이크로파 발전기의 출력을 무제한으로 크게 하는 것은 불가능하며, 또한 제조 비용의 면에서도 불리해진다. 본 발명의 제조 방법에서는, 적어도 어느 일방의 반응 기질을 예비 가열한 후, 2 종의 반응 기질을 혼합하여 반응시키기 때문에, 원하는 반응 온도까지 신속하게 승온시킬 수 있어, 페이셜체 선택성을 높이는 것이 가능해진다.
- [0110] 본 실시형태에 관련된 제조 방법에 의해서 제조되는 일반식 (화학식 6) 으로 나타내는 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 예를 화학식 (화학식 11) 의 (T-1) ~ (T-16) 에 나타내지만, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0111] [화학식 11]



[0112]

[0113] 본 실시형태에 관련된 발광 재료는 본 실시형태에 관련된 제조 방법으로 제조한 트리스오르토메탈화 이리듐 착물로 이루어진다. 발광 재료는, 예를 들어, 유기 전계 발광 소자의 발광층의 재료로서 바람직하다.

[0114]

본 실시형태에 관련된 발광 소자는 본 실시형태에 관련된 발광 재료를 사용하여 이루어진다. 유기 전계 발광 소자는 통상적으로 유리판, 플라스틱판 등으로 이루어지는 기판 상에 양극과, 정공 수송층과, 발광층과, 전자 수송층과, 음극을 순차적으로 적층한 구조를 갖는다. 발광층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않고, 증착 막형성법, 습식 막형성법 등 공지된 방법으로 형성할 수 있다. 본 실시형태에 관련된 제조 방법으로 제조한 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 발광 소자의 발광층에 함유함으로써, 종래보다 발광 효율 및 내구성이 우수한 발광 소자로 할 수 있다. 따라서, 본 실시형태에 관련된 발광 소자는, 예를 들어, OA 컴퓨터, 벽걸이 텔레비전 등의 플랫 패널 디스플레이, 차재(車載) 표시 소자, 휴대 전화 표시, 복사기, 액정 디스플레이, 계기(計器) 류의 백라이트 광원 등의 면발광체로서의 특징을 살린 광원, 표시판, 표지등에 응용할 수 있다.

[0115]

실시예

[0116]

다음으로, 실시예를 나타내면서 본 발명에 관해서 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 실시예에 한정하여 해석되지 않는다.

[0117]

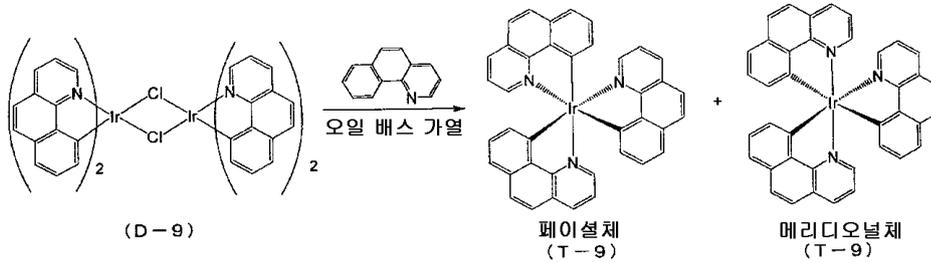
<실시예 1> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 의 제조

[0118]

벤조[h]퀴놀린 1.15 g 과 특급 에틸렌글리콜 50 ml 를 100 ml 의 2 구 플라스크에 넣고, 이 반응 용액에 아르곤 가스를 20 분간 불어넣은 후, 반응 용액을 자기(磁氣) 교반하면서, 오일 배스를 사용하여 30 분에 걸쳐 210 °C (오일 배스의 온도) 까지 승온하여 예비 가열하였다. 이어서, 반응 용액에 염소 가교 이리듐 다이머 (D-9) 0.495 g 을 분말 상태로 첨가하고, 아르곤 분위기하, 210 °C (오일 배스의 온도) 에서 1.5 시간 가열 환류시켰

다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시켜, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 를 얻었다 (수량 0.584 g, 수율 94 %). 생성물을 프로톤 NMR (JEOL 사 제조, JNM-ECX400 : 400 MHz, DMSO-d₆ 중) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디오널체가 88 : 12 (몰비) 의 혼합물이었다. 반응 스킴을 반응식 (화학식 12) 에 나타낸다.

[0119] [화학식 12]



[0120]

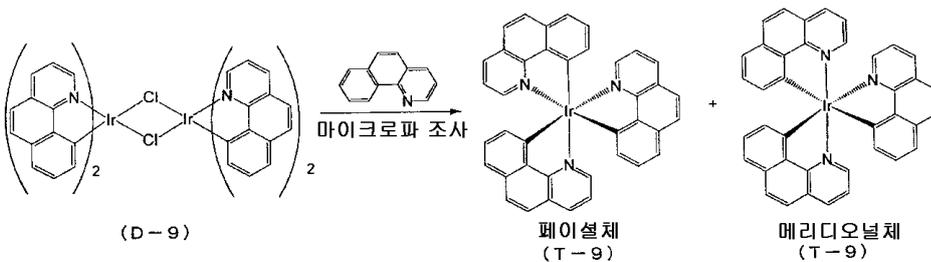
[0121] <비교예 1> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 의 제조

[0122] 벤조[h]퀴놀린 1.15 g 과 염소 가교 이리듐 다이머 (D-9) 0.50 g 과 특급 에틸렌글리콜 50 ml 를 100 ml 의 2 구 플라스크에 넣고, 이 반응 용액에 아르곤 가스를 20 분간 불어넣은 후, 반응 용액을 자기 교반하면서, 오일 베스를 사용하여 30 분에 걸쳐 210 °C (오일 베스의 온도) 까지 승온하고, 아르곤 분위기하, 210 °C (오일 베스의 온도) 에서 1.5 시간 가열 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시켜, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 를 얻었다 (수량 0.561 g, 수율 90 %). 생성물을 프로톤 NMR (JEOL 사 제조, JNM-ECX400 : 400 MHz, DMSO-d₆ 중) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디오널체가 80 : 20 (몰비) 의 혼합물이었다.

[0123] <실시예 2> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 의 제조

[0124] 벤조[h]퀴놀린 13.7 g 과 특급 에틸렌글리콜 240 ml 를 500 ml 의 2 구 플라스크에 넣고, 마이크로파 반응 장치 (마일스톤 제네랄사 제조, Microsynth) 에 세팅하였다. 이 반응 용액에 아르곤 가스를 25 분간 불어넣은 후, 반응 용액을 자기 교반하면서 1 kW 의 마이크로파 (2450 MHz) 를 조사하여, 실온에서 비등 상태 (198 °C ~ 200 °C 부근) 까지 약 3 분 동안에 승온시켜 예비 가열하였다. 여기서 일단 마이크로파 조사를 중단하고, 반응 용액에 염소 가교 이리듐 다이머 (D-9) 2.99 g 을 분말 상태로 첨가하여, 다시 아르곤 분위기하에서 1 kW 의 마이크로파를 20 분간 조사하여, 198 °C ~ 200 °C 부근에서 반응시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각 후, 반응 용액을 여과하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시켜, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 를 얻었다 (수량 3.54 g, 수율 95 %). 생성물을 프로톤 NMR (JEOL 사 제조, JNM-ECX400 : 400 MHz, DMSO-d₆ 중) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디오널체가 81 : 19 (몰비) 의 혼합물이었다. 반응 스킴을 반응식 (화학식 13) 에 나타낸다.

[0125] [화학식 13]



[0126]

[0127] <비교예 2> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 의 제조

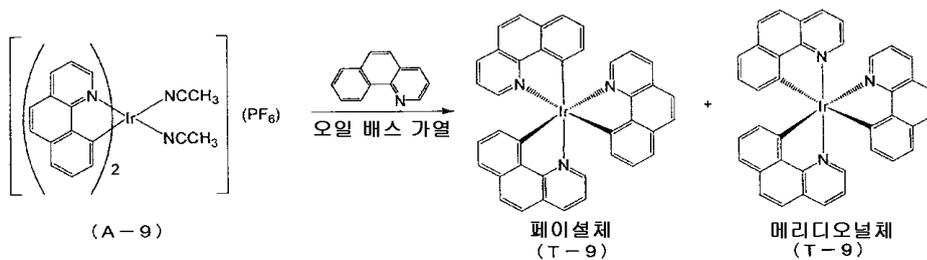
[0128] 벤조[h]퀴놀린 14.3 g 과 염소 가교 이리듐 다이머 (D-9) 2.99 g 과 특급 에틸렌글리콜 240 ml 를 500 ml 의 2 구 플라스크에 넣고, 마이크로파 반응 장치 (마일스톤 제네랄사 제조, Microsynth) 에 세팅하였다. 이 반응

용액에 아르곤 가스를 25 분간 불어넣은 후, 반응 용액을 자기 교반하면서 1 kW 의 마이크로파 (2450 MHz) 를 조사하여, 실온에서 비등 상태 (198 ℃ ~ 200 ℃ 부근) 까지 약 3 분 동안에 승온시키고, 다시 아르곤 분위기 하에서 1 kW 의 마이크로파를 20 분간 조사하여, 198 ℃ ~ 200 ℃ 부근에서 반응시켰다. 반응 용액을 실온 까지 냉각 후, 반응 용액을 여과하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시켜, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 를 얻었다 (수량 3.48 g, 수율 94 %). 생성물을 프로톤 NMR (JEOL 사 제조, JNM-ECX400 : 400 MHz, DMSO-d₆ 중) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디오널체가 66 : 34 (몰비) 의 혼합물이었다.

[0129] <실시예 3> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 의 제조

[0130] 벤조[h]퀴놀린 2.34 g 과 특급 에틸렌글리콜 50 ml 를 100 ml 의 2 구 플라스크에 넣고, 이 반응 용액에 아르곤 가스를 25 분간 불어넣은 후, 반응 용액을 자기 교반하면서, 오일 배스를 사용하여 30 분에 걸쳐 210 ℃ (오일 배스의 온도) 까지 승온하여 예비 가열하였다. 여기서 반응 용액에 이리듐 착물 (A-9) 0.663 g 을 분말 상태로 첨가하고, 아르곤 분위기하, 210 ℃ (오일 배스의 온도) 에서 30 분간 가열 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시켜, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 를 얻었다 (수량 0.575 g, 수율 93 %). 생성물을 프로톤 NMR (JEOL 사 제조, JNM-ECX400 : 400 MHz, DMSO-d₆ 중) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디오널체가 15 : 85 (몰비) 의 혼합물이었다. 반응 스킴을 반응식 (화학식 14) 에 나타낸다.

[0131] [화학식 14]



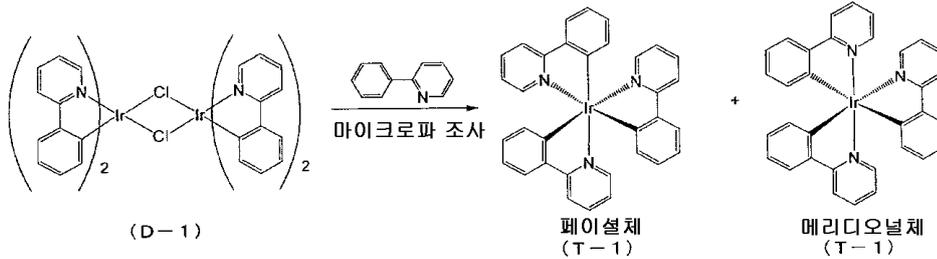
[0132] <비교예 3> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 의 제조

[0134] 벤조[h]퀴놀린 2.30 g 과 이리듐 착물 (A-9) 0.665 g 과 특급 에틸렌글리콜 50 ml 를 100 ml 의 2 구 플라스크에 넣고, 이 반응 용액에 아르곤 가스를 25 분간 불어넣은 후, 반응 용액을 자기 교반하면서, 오일 배스를 사용하여 1.5 시간에 걸쳐 210 ℃ (오일 배스의 온도) 까지 승온하고, 아르곤 분위기하, 210 ℃ (오일 배스의 온도) 에서 30 분간 가열 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시켜, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-9) 를 얻었다 (수량 0.587 g, 수율 94 %). 생성물을 프로톤 NMR (JEOL 사 제조, JNM-ECX400 : 400 MHz, DMSO-d₆ 중) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디오널체가 9 : 91 (몰비) 의 혼합물이었다.

[0135] <실시예 4> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-1) 의 제조

[0136] 2-페닐피리딘 300 g 과 특급 에틸렌글리콜 3 l 를 6 l 의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 이 반응 용액에 아르곤 가스를 25 분간 불어넣고, 반응 용액을 교반하면서 캐비티형 마이크로파 반응 장치 (시코쿠 계측 공업사 제조, SMW-124) 로 6 kW 의 마이크로파 (2450 MHz) 를 조사하여, 실온에서 비등 상태 (198 ℃ ~ 200 ℃ 부근) 까지 약 6 분 동안에 승온시켰다. 여기서 일단 마이크로파 조사를 중단하고, 반응 용액에 염소 가교 이리듐 다이머 (D-1) 30.4 g 을 분말 상태로 첨가하고, 다시 아르곤 분위기하에서 6 kW 의 마이크로파를 1 시간 조사하여, 198 ℃ ~ 200 ℃ 부근에서 반응시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각 후, 반응 용액을 여과하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시키고, 다시 DMF 와 메탄올의 혼합 용매로부터 재결정함으로써, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-1) 을 얻었다 (수량 33.5 g, 수율 90.0 %). 생성물을 HPLC (시마즈 제작소사 제조 Prominence, 검출 파장 : 300 nm) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디오널체가 99.8 : 0.2 (몰비) 의 혼합물이었다. 반응 스킴을 반응식 (화학식 15) 에 나타낸다.

[0137] [화학식 15]



[0138]

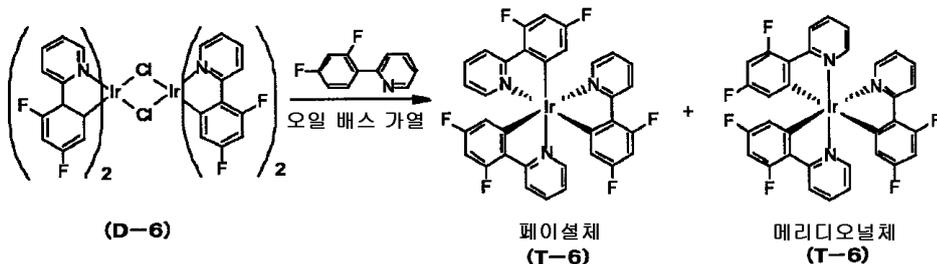
[0139] <비교예 4> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-1) 의 제조

[0140] 2-페닐피리딘 300 g 과 염소 가교 이리듐 다이머 (D-1) 30.1 g 과 특급 에틸렌글리콜 3 l 를 6 l 의 세퍼러블 플라스크에 넣고, 캐비티형 마이클로파 반응 장치 (시코쿠 계측 공업사 제조, SMW-124) 에 세팅하였다. 이 반응 용액에 아르곤 가스를 30 분간 불어넣은 후, 반응 용액을 교반하면서 6 kW 의 마이클로파 (2450 MHz) 를 조사하여, 실온에서 비등 상태 (198 °C ~ 200 °C 부근) 까지 약 6 분 동안에 승온시키고, 다시 아르곤 분위기 하에서 6 kW 의 마이클로파를 1 시간 조사하여, 198 °C ~ 200 °C 부근에서 반응시켰다. 반응 용액을 실온 까지 냉각 후, 반응 용액을 여과하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시키고, 다시 DMF 와 메탄올의 혼합 용매로부터 재결정함으로써, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-1) 을 얻었다 (수량 33.5 g, 수율 90.4 %). 생성물을 HPLC (시마즈 제작소사 제조 Prominence, 검출 파장 : 300 nm) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디오널체가 99.2 : 0.8 (몰비) 의 혼합물이었다.

[0141] <실시예 5> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-6) 의 제조

[0142] 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘 3.93 g 과 특급 에틸렌글리콜 50 ml 를 100 ml 의 2 구 플라스크에 넣고, 이 반응 용액에 아르곤 가스를 20 분간 불어넣은 후, 반응 용액을 자기 교반하면서, 오일 배스를 사용하여 50 분에 걸쳐 210 °C (오일 배스의 온도) 까지 승온하여 예비 가열하였다. 이어서, 반응 용액에 염소 가교 이리듐 다이머 (D-6) 0.499 g 을 분말 상태로 첨가하고, 아르곤 분위기하, 210 °C (오일 배스의 온도) 에서 1.5 시간 가열 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하여 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시켜, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-6) 을 얻었다 (수량 0.584 g, 수율 93 %). 생성물을 프로톤 NMR (JEOL 사 제조, JNM-ECX400 : 400 MHz, CDCl₃ 중) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디오널체가 82 : 18 (몰비) 의 혼합물이었다. 반응 스킴을 반응식 (화학식 16) 에 나타낸다.

[0143] [화학식 16]



[0144]

[0145] <비교예 5> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-6) 의 제조

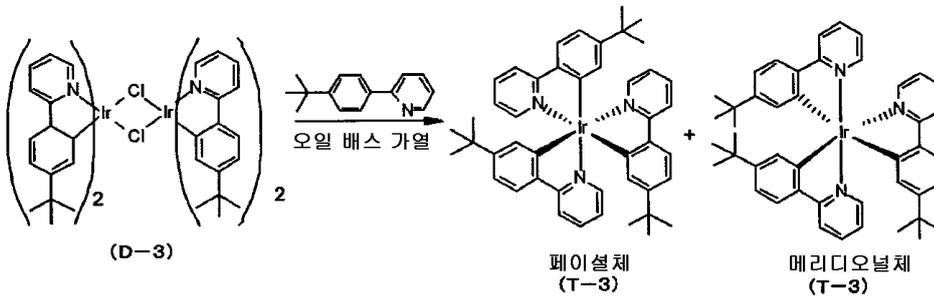
[0146] 2-(2,4-디플루오로페닐)피리딘 3.93 g 과 염소 가교 이리듐 다이머 (D-6) 0.500 g 과 특급 에틸렌글리콜 50 ml 를 100 ml 의 2 구 플라스크에 넣고, 이 반응 용액에 아르곤 가스를 20 분간 불어넣은 후, 반응 용액을 자기 교반하면서, 오일 배스를 사용하여 50 분에 걸쳐 210 °C (오일 배스의 온도) 까지 승온하고, 아르곤 분위기하, 210 °C (오일 배스의 온도) 에서 1.5 시간 가열 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하여 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시켜, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-6) 을 얻었다 (수량 0.582 g, 수율 93 %). 생성물을 프로톤 NMR (JEOL 사 제조, JNM-ECX400 : 400 MHz, CDCl₃ 중) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디

오닐체가 76 : 24 (몰비) 의 혼합물이었다.

[0147] <실시예 6> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-3) 의 제조

[0148] 2-(4-tert-부틸페닐)피리딘 5.00 g 과 특급 에틸렌글리콜 50 ml 를 100 ml 의 2 구 플라스크에 넣고, 이 반응 용액에 아르곤 가스를 20 분간 불어넣은 후, 반응 용액을 자기 교반하면서, 오일 배스를 사용하여 1 시간에 걸쳐 210 °C (오일 배스의 온도) 까지 승온하여 예비 가열하였다. 이어서, 반응 용액에 염소 가교 이리듐 다이머 (D-3) 0.500 g 을 분말 상태로 첨가하고, 아르곤 분위기하, 210 °C (오일 배스의 온도) 에서 1 시간 가열 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시켜, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-3) 을 얻었다 (수량 0.453 g, 수율 71 %). 생성물을 프로톤 NMR (JEOL 사 제조, JNM-ECX400 : 400 MHz, CDCl₃ 중) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디오널체가 100 : 0 (몰비) 이었다. 반응 스킴을 반응식 (화학식 17) 에 나타낸다.

[0149] [화학식 17]



[0150]

[0151] <비교예 6> 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-3) 의 제조

[0152] 2-(4-tert-부틸페닐)피리딘 5.00 g 과 염소 가교 이리듐 다이머 (D-3) 0.500 g 과 특급 에틸렌글리콜 50 ml 를 100 ml 의 2 구 플라스크에 넣고, 이 반응 용액에 아르곤 가스를 20 분간 불어넣은 후, 반응 용액을 자기 교반하면서, 오일 배스를 사용하여 1 시간에 걸쳐 210 °C (오일 배스의 온도) 까지 승온하고, 아르곤 분위기하, 210 °C (오일 배스의 온도) 에서 1 시간 가열 환류시켰다. 반응 용액을 실온까지 냉각한 후, 반응 용액을 여과하여 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 메탄올, 순수, 다시 메탄올로 세정 후, 진공 건조시켜, 화학식 (화학식 11) 에 기재된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물 (T-3) 을 얻었다 (수량 0.422 g, 수율 67 %). 생성물을 프로톤 NMR (JEOL 사 제조, JNM-ECX400 : 400 MHz, CDCl₃ 중) 로 분석한 결과, 페이셜체와 메리디오널체가 100 : 0 (몰비) 이었다.

[0153] 이상의 실시예로부터, 본 발명에 관련된 제조 방법 (실시예 1 ~ 5) 은, 종래의 제조 방법 (비교예 1 ~ 5) 과 비교하여, 메리디오널체의 생성은 억제되고, 페이셜체의 순도가 향상하는 것이 분명해졌다. 페이셜체의 트리스오르토메탈화 이리듐 착물은 그 기하 이성체인 메리디오널체보다 발광 효율 및 안정성에서 우수한 것이 밝혀져 있기 때문에, 본 발명에 관련된 제조 방법으로 제조된 트리스오르토메탈화 이리듐 착물을 발광 소자 재료로서 사용함으로써, 고효율이면서 또한 고내구성의 발광 소자를 제작할 수 있다. 또, 발광 소자 재료로서 바람직하지 않은 메리디오널체를 각종 정제 수법 (재결정, 칼럼 크로마토그래피, 승화 정제 등) 에 의해 저감하는 것은 매우 수고와 시간을 필요로 하는 것이기 때문에, 본 발명의 제조 방법은 제조 비용 저감에도 크게 기여할 수 있어, 실용적 이점이 크다.

[0154] 실시예 6 및 비교예 6 은 모두 페이셜체의 생성 비율이 100 % 였지만, 실시예 6 은 비교예 6 보다 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 페이셜체의 수율 (얻어진 트리스오르토메탈화 이리듐 착물의 수율에 페이셜체의 생성 비율을 곱한 값) 이 높았다.