

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. C09K 11/06 (2006.01) (11) 공개번호 10-2006-0045856
 (43) 공개일자 2006년05월17일

(21) 출원번호 10-2005-0035658
 (22) 출원일자 2005년04월28일

(30) 우선권주장	JP-P-2004-00132508	2004년04월28일	일본(JP)
	JP-P-2004-00143606	2004년05월13일	일본(JP)
	JP-P-2004-00174372	2004년06월11일	일본(JP)
	JP-P-2004-00174373	2004년06월11일	일본(JP)

(71) 출원인 제이에스알 가부시끼가이샤
 일본국 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오

(72) 발명자 야스다, 히로유키
 일본 104-0045 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이
 에스알 가부시끼가이샤 내
 오, 현식
 일본 104-0045 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이
 에스알 가부시끼가이샤 내
 시라끼, 신지
 일본 104-0045 도오교오도 주오오구 츠키지 5죠오메 6반 10고오제이
 에스알 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인 주성민
 위혜숙

심사청구 : 없음

(54) 인광 발광성 중합체 및 그의 제조 방법, 유기 전계발광소자, 및 금속 착체 함유 화합물 및 그의 제조 방법

요약

본 발명은 우수한 발광 특성을 가짐과 동시에, 습식법에 의해서 막 형성할 수 있는 인광 발광성 중합체, 및 우수한 발광 특성 및 내구성을 가짐과 동시에, 긴 사용 수명이 얻어지고, 또한 용이하게 제조할 수 있는 유기 전계발광(electroluminescence) 소자를 제공한다. 또한, 본 발명은 우수한 발광 특성을 가짐과 동시에, 습식법에 의해서 막 형성할 수 있는 인광 발광성 중합체를 얻기 위한 단량체로서 이용되는 신규한 금속 착체 함유 화합물 및 그의 제조 방법을 제공한다. 본 발명의 인광 발광성 중합체는 방향족 화합물기를 함유하는 주쇄에 페닐피리딘 구조를 갖는 금속 착체 함유기가 결합되어 있는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 유기 전계발광 소자는, 상기한 인광 발광성 중합체에 의해 형성된 발광층을 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 금속 착체 함유 화합물은 2개의 반응성 관능기를 갖는 방향족 화합물에 페닐피리딘 구조를 갖는 금속 착체 함유기가 결합되어 있는 것을 특징으로 한다.

내용도

도 1

색인어

유기 전계발광 소자, 인광 발광성 중합체, 금속 캐치 함유 화합물, 페닐파리딘

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 유기 전계발광(electroluminescence) 소자의 일례에 있어서의 구성을 나타내는 설명용 단면도.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1: 투명 기판

2: 양극(anode)

3: 정공 주입 수송층

4: 발광층

5: 전자 주입층

6: 음극(cathode)

7: 직류 전원

8: 정공 차단층(hole blocking layer)

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<기술 분야>

본 발명은, 인광 발광성 중합체 및 그의 제조 방법, 유기 전계발광 소자 및 금속 캐치 함유 화합물 및 그의 제조 방법에 관한 것이며, 더욱 구체적으로는 유기 전계발광 소자에 있어서의 발광층을 구성하는 유기 재료로서 바람직하게 이용되는 인광 발광성 중합체 및 그의 제조 방법, 유기 전계발광 소자, 및 인광 발광성 중합체를 얻기 위한 단량체로서 이용되는 금속 캐치 함유 화합물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

<배경 기술>

유기 전계발광 소자(이하, 「유기 EL 소자」라고도 함)는 직류 전압에 의해 구동가능하다는 것, 자기 발광 소자이기 때문에 시야각이 넓고 시인성이 높다는 것, 응답 속도가 빠르다는 것 등의 우수한 특성을 가짐으로써 차세대의 표시 소자로서 기대되고 있으며, 그 연구가 활발히 행해지고 있다.

최근, 유기 EL 소자의 발광층에는, 높은 발광 효율이 얻어지는 것이 요구되고 있다. 그리고, 최근에는 높은 발광 효율을 실현하기 위해서 유기 EL 소자의 발광에 여기 상태인 삼중향 상태의 분자 등의 에너지를 이용하는 것이 시도되고 있다.

구체적으로, 이러한 구성을 갖는 EL 소자에 의하면, 종래부터 유기 EL 소자의 외부 양자 효율의 한계치라고 여겨졌던 5 %를 초과하여, 8 %의 외부 양자 효율이 얻어진다는 것이 보고되어 있다(예를 들면 비특허 문헌 1 참조).

그러나, 이 유기 EL 소자는 발광층이 저분자량의 유기 재료로 구성되어 있고, 또한 공정이 복잡하고 대량 생산에 적용하는 것이 곤란한, 예를 들면 증착법 등의 건식법에 의해서 형성됨으로써 물리적 내구성 및 열적 내구성이 작고, 사용 수명이 짧다는 문제가 있다.

또한, 삼중향 상태의 분자 등의 에너지를 이용한 유기 EL 소자로서, 예를 들면 삼중향 발광 재료인 이리듐 착체, 폴리비닐 카르바졸 및 옥사디아졸을 포함하는 조성물을 사용하여, 공정이 비교적 간단하고 대량 생산에 대응할 수 있는 습식법에 의해 발광층을 형성하여 얻는 것이 제안되어 있다(예를 들면 특허 문헌 1 참조).

이 유기 EL 소자는 발광층 중에 저분자량의 옥사디아졸이 함유되지만, 이 저분자량의 옥사디아졸의 존재에 의해 열적 안정성이 낮고, 연속 구동에 있어서 안정된 발광을 얻을 수 없다는 문제가 있다.

이에 따라, 유기 EL 소자에 있어서의 발광층을 구성하는 유기 재료로서, 삼중향 발광 재료인 이리듐 착체를 함유하는 측쇄를 갖는 폴리비닐계 측쇄형 중합체가 제안되어 있다(예를 들면 비특허 문헌 2 참조).

그러나, 이 측쇄형 중합체를 포함하는 발광층을 갖는 유기 EL 소자에 있어서는 해당 중합체 중에 비닐기의 존재로 인하여 전기 화학적 안정성이 낮고, 긴 사용 수명을 얻을 수 없다는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은, 이상의 상황으로부터 유기 EL 소자에 있어서의 발광층을 구성하는 유기 재료로서 바람직하게 이용할 수 있는 중합체, 및 이러한 중합체를 얻기 위한 단량체에 대해서 연구를 거듭한 결과 완성된 것으로서, 그 목적은 우수한 발광 특성을 가짐과 동시에, 습식법에 의해서 막 형성할 수 있는 인광 발광성 중합체 및 그의 제조 방법, 및 우수한 발광 특성 및 내구성을 가짐과 동시에, 긴 사용 수명이 얻어지고, 또한 용이하게 제조할 수 있는 유기 전계발광 소자를 제공하는 것이다.

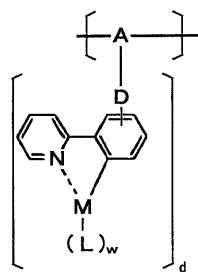
또한, 본 발명의 다른 목적은, 우수한 발광 특성을 가짐과 동시에, 습식법에 의해서 막 형성할 수 있는 인광 발광성 중합체를 얻기 위한 단량체로서 이용되는 신규한 금속 착체 함유 화합물 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 인광 발광성 중합체는, 방향족 화합물기를 함유하는 주쇄에 페닐피리딘 구조를 갖는 금속 착체 함유기가 결합되어 있는 것을 특징으로 한다.

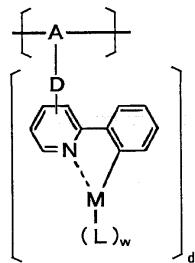
본 발명의 인광 발광성 중합체는, 하기 화학식 1a 내지 화학식 1d 중 어느 하나로 표시되는 금속 착체 함유 구조 단위를 함유하는 것이 바람직하다.

화학식 1a



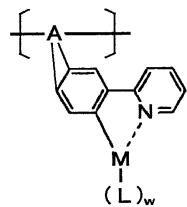
식 중, A는 방향족 화합물기를 나타내고, D는 단결합 또는 산소 원자, 페닐렌기, 알킬렌기 또는 알콕실렌기를 나타내고, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이고, d는 1 또는 2이다.

화학식 1b



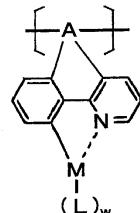
식 중, A는 방향족 화합물기를 나타내고, D는 단결합 또는 산소 원자, 폐닐렌기, 알킬렌기 또는 알콕실렌기를 나타내고, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이고, d는 1 또는 2이다.

화학식 1c



식 중, A는 방향족 화합물기를 나타내고, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이다.

화학식 1d



식 중, A는 방향족 화합물기를 나타내고, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이다.

본 발명의 인광 발광성 중합체는, 금속 촉체 함유 구조 단위의 함유 비율이 0.1 내지 10 몰%인 것이 바람직하다.

본 발명의 인광 발광성 중합체는 분자 중에 카르바졸 골격, 플루오렌 골격 및 디페닐에테르 골격 중 1종 이상의 골격을 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 인광 발광성 중합체에 있어서는, 금속 촉체 함유 구조 단위에서의 기 A가 카르바졸 골격 및 플루오렌 골격 중 1종 이상의 골격을 갖는 방향족 화합물기인 것이 바람직하다.

본 발명의 인광 발광성 중합체의 제조 방법은, 상기한 인광 발광성 중합체의 제조 방법으로서, 2개의 반응성 관능기를 갖는 금속 촉체 함유 화합물과 2개의 반응성 관능기를 갖는 방향족 화합물을 촉매의 존재하에 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

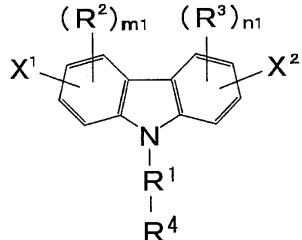
본 발명의 유기 전계발광 소자는, 상기한 인광 발광성 중합체에 의해 형성된 발광층을 갖는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 유기 전계발광 소자는, 정공 차단층을 구비하여 이루어지는 것이 바람직하다.

본 발명의 금속 착체 함유 화합물은, 2개의 반응성 관능기를 갖는 방향족 화합물에 페닐피리딘 구조를 갖는 금속 착체 함유기가 결합되어 있는 것을 특징으로 한다.

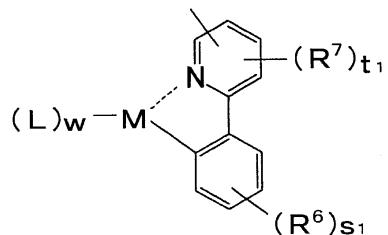
본 발명의 금속 착체 함유 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 카르바졸 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

화학식 1



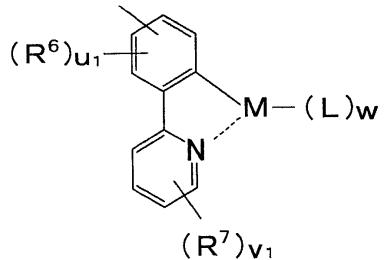
식 중, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R¹은 2가 유기기를 나타내고, R² 및 R³은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R⁴는 하기 화학식 1i 또는 화학식 1ii로 표시되는 구조를 갖는 기이고, m¹은 0 내지 3의 정수이고, n¹은 0 내지 3의 정수이다.

화학식 1i



식 중, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, s¹은 0 내지 4의 정수이고, t¹은 0 내지 3의 정수이고, w는 1 내지 3의 정수이다.

화학식 1ii

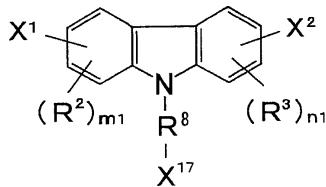


식 중, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, u¹은 0 내지 3의 정수이고, v¹은 0 내지 4의 정수이고, w는 1 내지 3의 정수이다.

본 발명의 카르바졸 화합물을 포함하는 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법은,

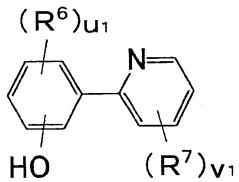
하기 화학식 1iii으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 1iv 또는 화학식 1v로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및 상기 중간 반응 생성물과 하기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

화학식 1iii

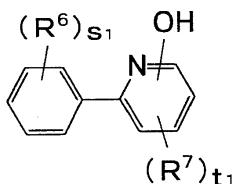


식 중, X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R² 및 R³은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, m₁은 0 내지 3의 정수이고, n₁은 0 내지 3의 정수이고, X¹⁷은 할로겐 원자를 나타내고, R⁸은 2가 유기기를 나타낸다.

화학식 1iv

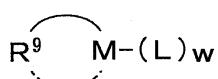


화학식 1v



식 중, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 포함하는 치환기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, s₁은 0 내지 4의 정수이고, t₁은 0 내지 3의 정수이고, u₁은 0 내지 3의 정수이고, v₁은 0 내지 4의 정수이다.

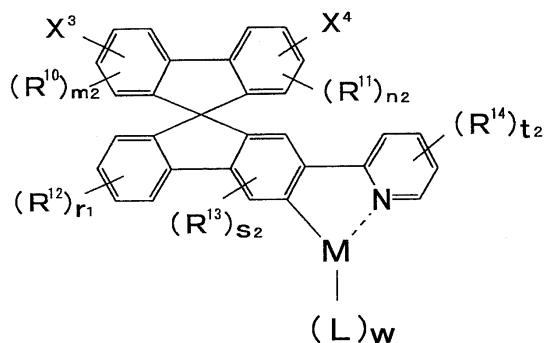
화학식 1vi



식 중, R⁹는 2개의 배위 원자를 갖는 2좌 켈레이트 배위자를 나타내고, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이다.

본 발명의 금속 촉매 혼합 화합물은, 하기 화학식 2로 표시되는 스페로플루오렌 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

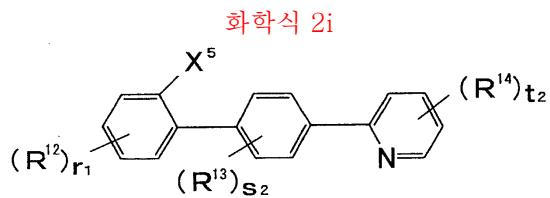
화학식 2



식 중, X^3 및 X^4 는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{12} 는 1가 유기기를 나타내고, R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, M 은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L 은 유기 배위자를 나타내고, m_2 는 0 내지 3의 정수이고, n_2 는 0 내지 3의 정수이고, r_1 은 0 내지 4의 정수이고, s_2 는 0 내지 2의 정수이고, t_2 는 0 내지 4의 정수이고, w 는 1 내지 3의 정수이다.

본 발명의 스피로플루오렌 화합물을 포함하는 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법은,

하기 화학식 2i로 표시되는 화합물과 하기 화학식 2ii로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및 상기 중간 반응 생성물과 상기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

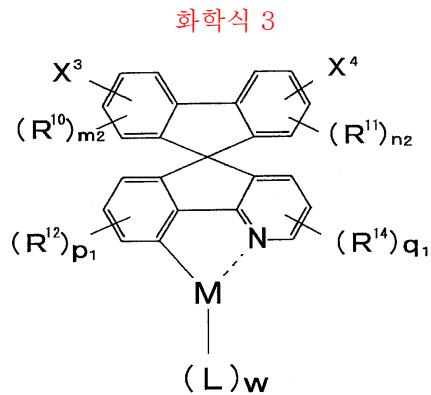


식 중, X^5 는 할로겐 원자를 나타내고, R^{12} 는 1가 유기기를 나타내고, R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, r_1 은 0 내지 4의 정수이고, s_2 는 0 내지 2의 정수이고, t_2 는 0 내지 4의 정수이다.



식 중, X^3 및 X^4 는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, m_2 는 0 내지 3의 정수이고, n_2 는 0 내지 3의 정수이다.

본 발명의 금속 착체 함유 화합물은, 하기 화학식 3으로 표시되는 스피로플루오렌 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

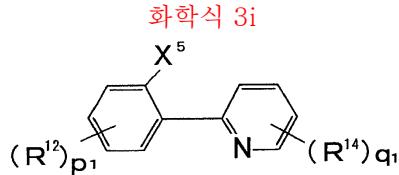


식 중, X^3 및 X^4 는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{12} 는 1가 유기기를 나타내고, R^{14} 는 불소 원자, 알

킬기 또는 아릴기를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, m²는 0 내지 3의 정수이고, n₂는 0 내지 3의 정수이고, p₁은 0 내지 3의 정수이고, q₁은 0 내지 3의 정수이고, w는 1 내지 3의 정수이다.

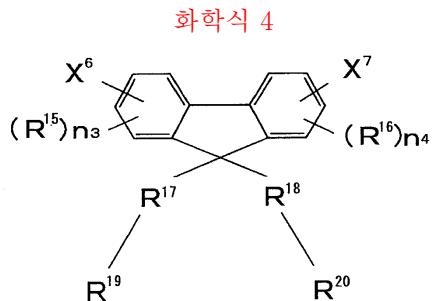
본 발명의 스피로플루오렌 화합물을 포함하는 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법은,

하기 화학식 3i로 표시되는 화합물과 상기 화학식 2ii로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및 상기 중간 반응 생성물과 상기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.



식 중, X⁵는 할로겐 원자를 나타내고, R¹²는 1가 유기기를 나타내고, R¹⁴는 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, p₁은 0 내지 3의 정수이고, q₁은 0 내지 3의 정수이다.

본 발명의 금속 착체 함유 화합물은, 하기 화학식 4로 표시되는 플루오렌 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.



식 중, X⁶ 및 X⁷은 각각 독립적으로 할로겐성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R¹⁷ 및 R¹⁸은 단결합 또는 2가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R¹⁹ 및 R²⁰은 적어도 하나가 상기 화학식 1i 또는 화학식 1ii로 표시되는 구조를 갖는 기를 나타내고, 다른 하나가 1가 유기기, 또는 상기 화학식 1i 또는 화학식 1ii로 표시되는 구조를 갖는 기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, n₃은 0 내지 3의 정수이고, n₄은 0 내지 3의 정수이다.

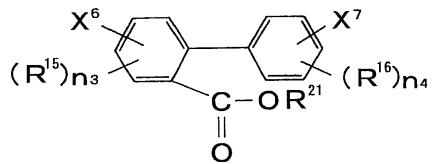
본 발명의 플루오렌 화합물을 포함하는 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법은,

하기 화학식 4i로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4ii로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 중간 반응 생성물을 얻어, 이 중간 반응 생성물과 상기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 것을 특징으로 한다.



식 중, X⁸은 할로겐 원자를 나타내고, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, u₁은 0 내지 3의 정수이고, v₁은 0 내지 4의 정수이다.

화학식 4ii

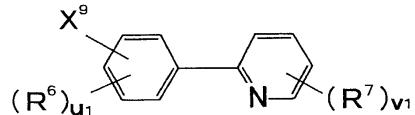


식 중, X^6 및 X^7 은 각각 독립적으로 할로겐성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{21} 은 1가 유기기를 나타내고, n_3 은 0 내지 3의 정수이고, n_4 는 0 내지 3의 정수이다.

본 발명의 플루오렌 화합물을 포함하는 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법은,

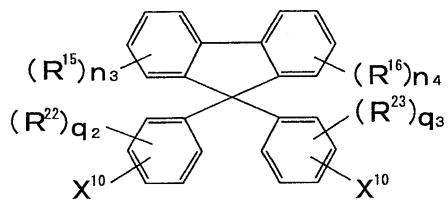
하기 화학식 4iii으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4iv로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제1 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 상기 제1 중간 반응 생성물과 할로겐을 반응시킴으로써 제2 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및 상기 제2 중간 반응 생성물과 상기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

화학식 4iii



식 중, R^6 및 R^7 은, 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, X^9 는 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고, u_1 은 0 내지 3의 정수이고, v_1 은 0 내지 4의 정수이다.

화학식 4iv

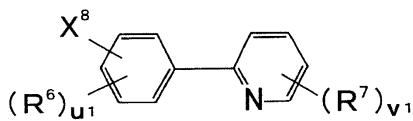


식 중, X^{10} 은 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고, 상기 화학식 4iii에서의 X^9 와 서로 상이한 것이며, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, n_3 은 0 내지 3의 정수이고, n_4 는 0 내지 3의 정수이고, q_2 는 0 내지 4의 정수이고, q_3 은 0 내지 4의 정수이다.

본 발명의 플루오렌 화합물을 포함하는 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법은,

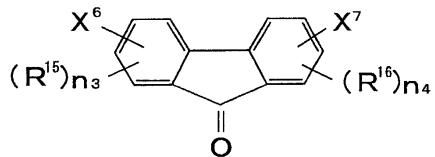
하기 화학식 4i로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4v로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제1 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 상기 제1 중간 반응 생성물과 1가 유기기를 포함하는 치환기를 1개 내지 5개 갖는 벤젠 유도체를 반응시킴으로써 제2 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및 상기 제2 중간 반응 생성물과 상기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

<화학식 4i>



식 중, X^8 은 할로겐 원자를 나타내고, R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, u_1 은 0 내지 3의 정수이고, v_1 은 0 내지 4의 정수이다.

화학식 4v

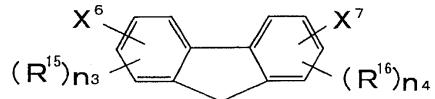


식 중, X^6 및 X^7 은 각각 독립적으로 할로겐성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, n_3 은 0 내지 3의 정수이고, n_4 는 0 내지 3의 정수이다.

본 발명의 플루오렌 화합물을 포함하는 금속 치체 함유 화합물의 제조 방법은,

상기 화학식 1iv로 표시되는 화합물과 주쇄의 양단에 할로겐기가 결합되어 있는 유기 디할로겐화물을 반응시킴으로써 제1 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 상기 제1 중간 반응 생성물과 하기 화학식 4vi으로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제2 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및 상기 제2 중간 반응 생성물과 상기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

화학식 4vi

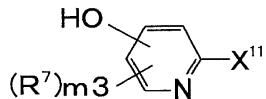


식 중, X^6 및 X^7 은 각각 독립적으로 할로겐성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, n_3 은 0 내지 3의 정수이고, n_4 는 0 내지 3의 정수이다.

본 발명의 플루오렌 화합물을 포함하는 금속 치체 함유 화합물의 제조 방법은,

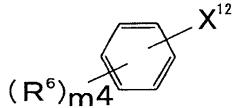
하기 화학식 4vii로 표시되는 화합물과 주쇄의 양단에 할로겐기가 결합되어 있는 유기 디할로겐화물을 반응시킴으로써 제1 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 상기 제1 중간 반응 생성물과 하기 화학식 4viii로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제2 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 상기 제2 중간 반응 생성물과 상기 화학식 4vi으로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제3 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및 상기 제3 중간 반응 생성물과 상기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

화학식 4vii



식 중, R^7 은 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있고, 환 구조를 형성할 수 있으며, X^{11} 은 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고, m^3 은 0 내지 3의 정수이다.

화학식 4viii



식 중, R^6 은 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, X^{12} 는 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고, 상기 화학식 4vii에서의 X^{11} 과 서로 상이한 것이며, $m4$ 는 0 내지 4의 정수이다.

본 발명의 금속 착체 함유 화합물은, 2개의 반응성 관능기를 갖는 방향족 화합물에 페닐피리딘 구조를 갖는 금속 착체 함유기가 결합되어 있는 구조를 갖는 신규한 금속 착체 함유 화합물로서, 예를 들면 유기 전계발광 소자의 발광총을 형성하는 발광 특성 및 내구성이 우수한 유기 재료로서의 중합체의 합성에 이용되는 단량체로서 바람직하게 사용할 수 있다.

본 발명의 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법에 따르면 상기한 금속 착체 함유 화합물을 얻을 수 있다.

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 본 발명에 대해서 상세히 설명한다.

<인광 발광성 중합체>

본 발명의 인광 발광성 중합체는, 방향족 화합물기를 갖는 주쇄에 페닐피리딘 구조를 갖는 금속 착체 함유기가 결합되어 있는 것이다.

본 발명의 인광 발광성 중합체의 구체예로서는, 상기 화학식 1a 내지 화학식 1d 중 어느 하나로 표시되는 금속 착체 함유 구조 단위(이하, 「특정 구조 단위」라고도 함)를 함유하는 것을 들 수 있다.

이 인광 발광성 중합체는 특정 구조 단위만을 포함하는 것일 수도 있고, 기타 구조 단위를 갖는 것일 수도 있으며, 기타 구조 단위를 갖는 경우에는 특정 구조 단위가 분자 중의 말단에 있을 수도 있고, 주쇄 중에 있을 수도 있고, 말단 및 주쇄 둘다에 있을 수도 있다.

화학식 1a 내지 화학식 1d 각각에 있어서, M은 원자가 2 내지 4의 금속 원자이다. 이 금속 원자로서는 이리듐 원자, 백금 원자, 팔라듐 원자, 루비듐 원자, 오스뮴 원자, 레늄 원자 등을 들 수 있지만, 이 중에서 이리듐 원자가 바람직하다.

또한, 화학식 1a 내지 화학식 1d 각각에 있어서, L은 유기 배위자이고, 이 유기 배위자는 화학식 1a 내지 화학식 1d에 있어서 M으로 표시되는 금속 원자에 대하여 배위성을 갖는 유기 화합물에 의해서 형성된다. 유기 배위자의 수 w는 1 내지 3의 정수이고, 사용되는 금속 원자의 원자가 및 해당 금속 원자에 의한 중성 착체의 안정 배위수 등을 고려하여 선택된다.

유기 배위자로서는 오르토메탈화 착체를 형성할 수 있는 것을 들 수 있으며, 예를 들면 질소 함유 혜테로환 유도체에 의해 형성되는 것이 사용된다. 구체적으로는 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 피라진 유도체, 피리다진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트롤린 유도체, 피롤 유도체, 이미다졸 유도체, 피라졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 벤족사졸 유도체, 벤즈티아졸 유도체 등에 의해 형성되는 것을 들 수 있다.

여기서, 「오르토메탈화 착체」란, 예를 들면 야마모토 아끼오의 문헌 [유기 금속 화학 - 기초와 응용 -, p.150, 232, 소까 보사 (1982년 발행)] 또는 예르신 (H. Yersin)의 문헌 [Photo chemistry and Photophysics of Coordination Compounds, p.71~77, 135~146, Springer-Verlag사 (1987년 발행)] 등에 기재되어 있는 화합물군의 총칭이다.

또한, 유기 배위자로서는, 오르토메탈화 착체를 형성할 수 있는 것 이외에, 할로겐, 카르보닐기, 시아노기 등의 단좌 유기 배위자가 되는 유기 화합물에 의해 형성되는 것, 아세틸아세톤, 헥사플루오로아세틸아세톤, 5,5-디메틸-2,4-헥사디온 등의 β -디케톤류, 에틸렌디아민, 디페리딜 등의 디아민류, 9-히드록시퀴놀린, 피콜린산, 살리실산 등의 다좌 유기 배위자가 되는 유기 화합물에 의해 형성되는 것 등을 들 수 있다. 이러한 유기 배위자를 형성하는 유기 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용할 수 있다.

화학식 1a 내지 화학식 1d 각각에 있어서, 유기 배위자를 나타내는 L은 2좌 폐닐페리딘인 것이 바람직하다.

또한, A는 방향족 화합물기이고, 이 방향족 화합물기는 카르바졸 골격 및 플루오렌 골격 중 1종 이상의 골격을 갖는 것이 바람직하다.

화학식 1a 및 화학식 1b에 있어서, D는 단결합 또는 산소 원자, 폐닐렌기, 알킬렌기, 알콕실렌기로부터 선택되는 2가 유기 기이다.

알킬렌기로서는, 탄소 원자수가 1 내지 20인 것이 바람직하다.

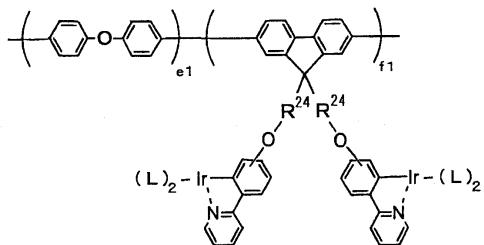
알콕실렌기로서는, 탄소 원자수가 1 내지 20, 특히 1 내지 12인 것이 바람직하다. 또한, 화학식 1a에 있어서, D는 벤젠환의 4번 위치 또는 5번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하고, 특히 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 화학식 1b에 있어서, D는 피리딘환의 3번 내지 5번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하고, 특히 피리딘환의 5번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

본 발명의 인광 발광성 중합체가 특정 구조 단위와 기타 구조 단위를 포함하는 경우, 기타 구조 단위는 카르바졸 골격, 플루오렌 골격 및 디페닐에테르 골격 중 1종 이상의 골격을 갖는 것이 바람직하다.

본 발명의 인광 발광성 중합체가 바람직한 구체예로서는, 하기 화학식 1e 내지 화학식 1g로 표시되는 공중합체를 들 수 있다.

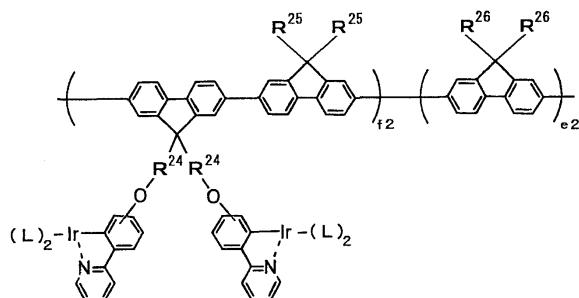
여기서, 하기 화학식 1e 내지 화학식 1g로 표시되는 공중합체는 각각 특정 구조 단위로서, 화학식 1a에 있어서 A가 플루오렌 골격을 갖는 방향족 화합물기이고, D가 화학식 $-R^{24}-O-$ 로 표시되는 알콕실렌기이고, d가 2이고, M이 이리듐 원자이고, w가 2인 구조 단위를 함유하는 것이다.

화학식 1e



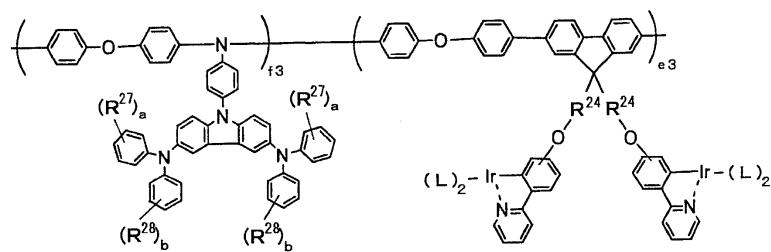
식 중, R^{24} 는 2가 유기기를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내며, e1 및 f1은 반복수이다.

화학식 1f



식 중, R^{24} 는 2가 유기기를 나타내고, R^{25} 및 R^{26} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내며, L은 유기 배위자를 나타내고, e2 및 f2는 반복수이다.

화학식 1g



식 중, R^{24} 는 2가 유기기를 나타내고, R^{27} 및 R^{28} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내며, L은 유기 배위자를 나타내고, a 및 b는 각각 0 내지 5의 정수이며, e3 및 f3은 반복수이다.

화학식 1e 내지 화학식 1g 각각에 있어서, R^{24} 는 2가 유기기를 나타내지만, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬렌기인 것이 바람직하다. 또한, R^{24} 에 결합되어 있는 산소 원자는 이리듐 원자에 결합되어 있는 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

화학식 1f에 있어서, R^{25} 는 1가 유기기를 나타내지만, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기인 것이 바람직하며, R^{26} 은 1가 유기기를 나타내지만, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬기인 것이 바람직하다.

화학식 1g에 있어서, R^{27} 및 R^{28} 은 각각 1가 유기기를 나타내지만, 탄소 원자수 1 내지 8의 알킬기인 것이 바람직하고, a는 0인 것이 바람직하며, b는 1인 것이 바람직하다. 또한, R^{27} 및 R^{28} 은 각각 벤젠환의 5번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

여기서, a 및 b가 0인 것은 각각 치환기가 없이 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

본 발명의 인광 발광성 중합체에서의 특정 구조 단위의 함유 비율은, 전체 구조 단위의 0.1 내지 10 몰%인 것이 바람직하다.

본 발명의 인광 발광성 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이 2000 내지 1000000인 것이 바람직하다.

본 발명의 인광 발광성 중합체는 방향족 화합물기를 갖는 주쇄에 페닐피리딘 구조를 갖는 금속 착체 함유기가 결합되어 있는 것이라면, 특정 구조 단위를 포함하는 것으로 한정되지 않으며, 해당 특정 구조 단위 이외의 다른 구조 단위를 포함하는 것일 수도 있다. 이러한 다른 구조 단위로서는, 예를 들면 화학식 1a 내지 화학식 1g 각각에서의 페닐피리딘 구조 부분에 치환기를 갖는 구조 단위, 화학식 1a 내지 화학식 1g 각각에서의 D가 치환기를 갖거나, 또는 갖지 않는 1 내지 3환의 2가 방향족 화합물기(예를 들면, 나프틸렌기, 안트릴렌기 또는 크실릴렌기 등)인 구조 단위를 들 수 있다.

본 발명의 인광 발광성 중합체는 2개의 반응성 관능기 및 금속 착체 부분을 함유하는 골격 구조를 갖는 금속 착체 함유 화합물(이하, 「특정 금속 착체 함유 화합물」이라고도 함)과 2개의 반응성 관능기를 갖는 방향족 화합물(이하, 「특정 방향족 화합물」이라고도 함)을 촉매의 존재하에 반응시킴으로써 얻어지며, 예를 들면 문헌 [Organometallics, 3, 1261 (1984)]에 개시되어 있는 방법(이하, 「스즈끼법」이라고도 함), 및 문헌 [Progress in Polymer Science, vol. 17, 1153 (1992)]에 개시되어 있는 방법 등에 의해 제조할 수 있다.

반응성 관능기로서는 할로겐성 관능기, 봉소 유도체 관능기, 및 히드록실기, 카르복실기, 아미노기로부터 유래된 기를 들 수 있다.

본 명세서 중에 있어서, 「할로겐성 관능기」로서는 $-Cl$ 기, $-Br$ 기, $-I$ 기, 트리플레이트로부터 유래된 기, 토실레이트로부터 유래된 기, 메실레이트로부터 유래된 기를 들 수 있으며, 이들 중에서 $-Br$ 기 또는 $-I$ 기가 바람직하다.

또한, 「봉소 유도체 관능기」로서는 화학식 $-B(OH)_2$ 로 표시되는 보론산기, 보론산 에스테르기, 보란기를 들 수 있다.

붕소 유도체 관능기에 관한 보론산 에스테르로서는, 화학식 $-B(OR^{29})(OR^{30})$ 으로 표시되는 기, 또는 화학식 $-B(OR^{31}O)$ 로 표시되는 기가 바람직하다. 이 보론산 에스테르에서의 R^{29} 는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기이며, 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. R^{30} 은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기이며, 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. R^{31} 은 화학식 중의 $(OR^{31}O)$ 가 5원환 또는 6원환의 에스테르환이 되도록 하는 2가 탄화수소기이며, 구체적으로는 탄소 원자수 2 또는 3의 알킬렌기, 오르토페닐렌기 또는 메타페닐렌기인 것이 바람직하다. 또한, 이를 알킬렌기 및 페닐렌기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

이러한 구성의 보론산 에스테르로서 바람직한 기에는, 예를 들면 탄소 원자수 1 내지 6의 알코올, 에탄디올, 피나콜 등의 부탄디올, 프로판디올 또는 1,2-디히드록시벤젠 등의 오르토 방향족 디올과 보론산과의 에스테르화에 의한 생성물로부터 유래된 기가 포함된다.

붕소 유도체 관능기에 관한 보란기로서는, 화학식 $-BR^{32}R^{33}$ 으로 표시되는 기가 바람직하다. 이 보란기에서의 R^{32} 및 R^{33} 은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기이며, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환을 형성할 수도 있고 환을 형성하지 않을 수도 있다.

특정 금속 착체 함유 화합물로서는, 2개의 반응성 관능기를 갖는 방향족 화합물에 페닐피리딘 구조를 갖는 금속 착체 함유기가 결합되어 있는 구조의 화합물이 사용된다.

구체적으로는, 상기 화학식 1로 표시되는 카르바졸 화합물(이하, 「특정 카르바졸 화합물」이라고도 함)을 포함하는 금속 착체 함유 화합물, 및 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 스피로플루오렌 화합물(이하, 이들을 「특정 스피로플루오렌 화합물」이라고도 함)을 포함하는 금속 착체 함유 화합물, 및 상기 화학식 4로 표시되는 플루오렌 화합물(이하, 「특정 플루오렌 화합물」이라고도 함)을 포함하는 금속 착체 함유 화합물을 들 수 있다.

(특정 카르바졸 화합물)

특정 카르바졸 화합물은 화학식 1로 표시되는 화합물이며, 2개의 반응성 관능기 및 특정 금속 착체 부분을 갖는 카르바졸로부터 유래된 골격 구조를 갖는다.

화학식 1에 있어서, X^1 및 X^2 는 반응성 관능기이며, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다. 구체적으로 반응성 관능기로서는 $-Cl$ 기, $-Br$ 기, $-I$ 기, 트리플레이트로부터 유래된 기, 토실레이트로부터 유래된 기, 메실레이트로부터 유래된 기, 히드록실기, 카르복실기, 아미노기로부터 유래된 기 또는 보론산으로부터 유래된 기를 들 수 있으며, 이들 중에서 $-Br$ 기 또는 $-I$ 기가 바람직하다.

또한, X^1 및 X^2 는 각각 카르바졸 골격에서의 3번 위치 및 6번 위치의 탄소 원자에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

R^1 은 2가 유기기를 나타내고, 이러한 2가 유기기로서는, 구체적으로 예를 들면 탄소 원자수 1 내지 20의 알콕실렌기, 탄소 원자수 1 내지 8의 알킬렌기, 및 치환기를 갖거나 또는 갖지 않는 1 내지 3개환의 2가 방향족 화합물기(예를 들면, 페닐렌기, 나프ти렌기, 안트릴렌기 또는 크실릴렌기 등)를 들 수 있으며, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 8의 알콕실렌기, 특히 바람직하게는 탄소 원자수 3 내지 6의 알콕실렌기이다.

R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다. R^2 및 R^3 에 관한 1가 유기기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 페닐기 등을 들 수 있다.

m_1 및 n_1 은 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고, 특히 m_1 및 n_1 모두 0인 것이 바람직하다.

여기서, m_1 또는 n_1 이 0인 것은 각각 치환기가 없이 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

R^4 는 상기 화학식 1i 또는 화학식 1ii로 표시되는 구조를 갖는 기를 포함하는 금속 착체 부분을 나타낸다.

화학식 1i 및 화학식 1ii 각각에 있어서, R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기(환 구조를 형성하는 경우에는 이들로부터 유래된 기)를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수도 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, R⁶ 및 R⁷은 동시에 치환되어 있지 않고, 환 구조를 형성하지 않으며, 서로 동일한 것이 바람직하다.

또한, R⁶ 및 R⁷은 각각 벤젠환 또는 피리딘환을 형성하는 복수의 탄소 원자에 결합되어 다환 구조를 형성할 수도 있다.

R⁶ 및 R⁷에서의 알킬기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, 헥실기, 옥틸기 등을 들 수 있다.

아릴기의 구체예로서는, 폐닐기, 툴릴기, 크실릴기, 비페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

화학식 1i에 있어서, s1은 0 내지 4의 정수를 나타내고, t1은 0 내지 3의 정수를 나타내며, 특히 s1 및 t1이 0인 것이 바람직하다.

여기서, s1 및 t1이 0인 것은 각각 치환기가 없이 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

화학식 1ii에 있어서, v1은 0 내지 4의 정수를 나타내고, u1은 0 내지 3의 정수를 나타내며, 특히 u1 및 v1이 0인 것이 바람직하다.

여기서, u1 및 v1이 0일 때는 각각 치환기가 없어서 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

화학식 1i 및 화학식 1ii 각각에 있어서, M은 원자가 2 내지 4의 금속 원자이다. 이 금속 원자로서는 이리듐 원자, 백금 원자, 팔라듐 원자, 루비듐 원자, 오스뮴 원자, 레늄 원자 등을 들 수 있지만, 이들 중에서 이리듐 원자가 바람직하다.

또한, L은 유기 배위자이다. 이 유기 배위자는 상기 M으로 표시되는 금속 원자에 대하여 배위성을 갖는 유기 화합물에 의해 형성되는 것이다. 유기 배위자의 수 w는 1 내지 3의 정수이고, 사용되는 금속 원자의 원자가 및 해당 금속 원자에 의한 중성 착체의 안정 배위수 등을 고려하여 선택된다.

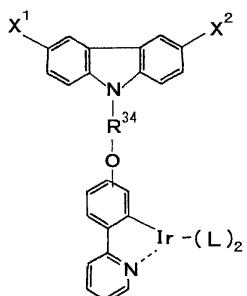
유기 배위자로서는 오르토메탈화 착체를 형성할 수 있는 것을 들 수 있으며, 예를 들면 질소 함유 헤테로환 유도체가 사용된다. 구체적으로는 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 피라진 유도체, 피리다진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트롤린 유도체, 피롤 유도체, 이미다졸 유도체, 파라졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 벤족사졸 유도체, 벤즈티아졸 유도체 등을 들 수 있다.

또한, 유기 배위자로서는 오르토메탈화 착체를 형성할 수 있는 것 외에, 할로겐, 카르보닐기, 시아노기 등의 단좌 유기 배위자가 되는 유기 화합물에 의해 형성되는 것, 아세틸아세톤, 헥사플루오로아세틸아세톤, 5,5-디메틸-2,4-헥사디온 등의 β-디케톤류, 에틸렌디아민, 디피리딜 등의 디아민류, 9-히드록시퀴놀린, 피콜린산, 살리실산 등의 다좌 유기 배위자가 되는 유기 화합물에 의해 형성되는 것 등을 들 수 있다. 이들 유기 배위자를 형성하는 유기 화합물은 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

특정 카르바졸 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 화학식 1aa로 표시되는 카르바졸 화합물을 들 수 있다.

화학식 1aa로 표시되는 카르바졸 화합물은, 화학식 1에 있어서 X¹ 및 X²가 각각 카르바졸 골격에서의 3번 위치 및 6번 위치의 탄소 원자에 결합된 동일한 반응성 관능기를 나타내고, R¹이 화학식 R³⁴-O로 표시되는 알콕실렌기이며, R⁴가 화학식 1ii에 있어서 M이 이리듐 원자이고, w가 2이며, u1 및 v1이 0인 구조를 갖는 기를 나타내는 카르바졸 화합물이다.

화학식 1aa

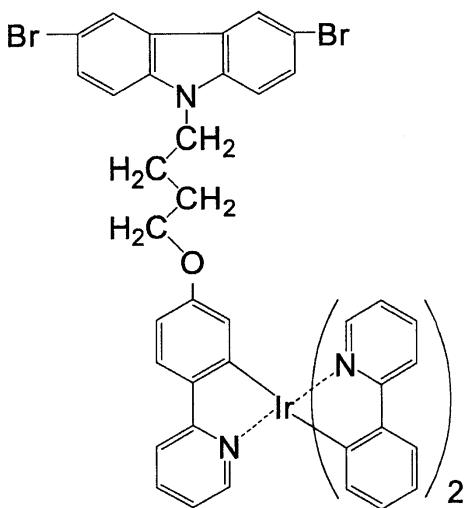


식 중, X¹ 및 X²는 반응성 관능기를 나타내고, R³⁴는 2가 유기기를 나타내며, L은 유기 배위자를 나타낸다.

화학식 1aa에 있어서, R³⁴는 2가 유기기를 나타내지만, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬렌기인 것이 바람직하다. 또한, 산소 원자는 벤젠환의 4번 위치 또는 3번 위치, 특히 4번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

여기서, 화학식 1aa로 표시되는 카르바졸 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 구조식 1로 표시되는 카르바졸 화합물을 들 수 있다.

<구조식 1>

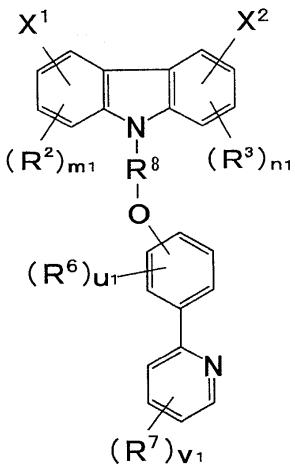


구조식 1로 표시되는 카르바졸 화합물은, 화학식 1aa에 있어서 X¹ 및 X²가 브롬 원자이고, R³⁴가 부틸렌기이며, L이 2좌 폐닐피리딘인 카르바졸 화합물이다.

이 카르바졸 화합물을 특정 금속 치체 화합물로서 사용하는 경우에는, 화학식 1a로 표시되는 특정 구조 단위를 갖는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 얻을 수 있다.

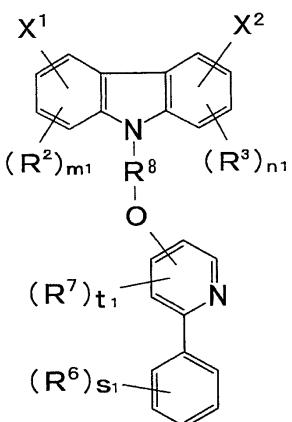
이상과 같은 특정 카르바졸 화합물은, 상기 화학식 1iii으로 표시되는 화합물(이하, 「원료 카르바졸 화합물 (A)」라고도 함)과 상기 화학식 1iv 또는 화학식 1v로 표시되는 화합물(이하, 「원료 피리딘 화합물 (A)」라고도 함)을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제1차 반응 공정 (A)」라고 함)에 의해 하기 화학식 5i 또는 화학식 5ii로 표시되는 중간 반응 생성물(이하, 「중간 반응 생성물 (A)」라고도 함)을 얻고, 이어서 얻어진 중간 반응 생성물 (A)와 상기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물(이하, 「원료 금속 치체 화합물」이라고도 함)을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제2차 반응 공정 (A)」라고 함)에 의해 제조할 수 있다.

화학식 5i



식 중, X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^8 은 2가 유기기를 나타내고, $m1$ 은 0 내지 3의 정수, $n1$ 은 0 내지 3의 정수, $u1$ 은 0 내지 3의 정수, $v1$ 은 0 내지 4의 정수이다.

화학식 5ii



식 중, X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^8 은 2가 유기기를 나타내고, $m1$ 은 0 내지 3의 정수, $n1$ 은 0 내지 3의 정수, $s1$ 은 0 내지 4의 정수, $t1$ 은 0 내지 3의 정수이다.

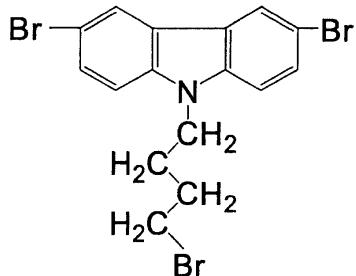
[제1차 반응 공정 (A)]

제1차 반응 공정 (A)에서 사용되는 원료 카르바졸 화합물 (A)를 나타내는 화학식 1iii에 있어서, R^8 은 2가 유기기를 나타내고, 구체적으로는 예를 들면 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬렌기, 및 치환기를 갖거나 또는 갖지 않는 1 내지 3환의 2가 방향족 화합물기(예를 들면, 페닐렌기, 나프틸렌기, 안트릴렌기 또는 크실릴렌기 등)를 들 수 있으며, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 8, 특히 3 내지 6의 알킬렌기이다.

또한, X^{17} 은 예를 들면 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자이며, 바람직하게는 브롬 원자이다.

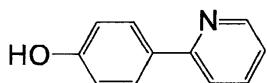
원료 카르바졸 화합물 (A)의 바람직한 구체예로서는, 하기 구조식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

<구조식 2>



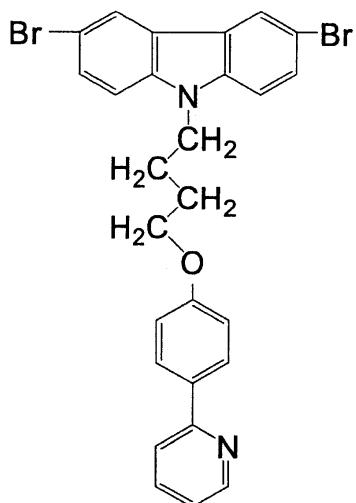
또한, 제1차 반응 공정 (A)에서 사용되는 원료 피리딘 화합물 (A)의 구체예로서는, 예를 들면 벤젠환의 3번 위치, 4번 위치 또는 5번 위치, 또는 피리딘환에서의 질소 원자 위치를 1번 위치로 했을 경우의 해당 피리딘환의 3번 위치 또는 4번 위치에 수산기가 결합되어 있는 것을 들 수 있으며, 특히 하기 구조식 3으로 표시되는 벤젠환의 4번 위치에 수산기가 결합되어 있는 화합물이 바람직하다.

<구조식 3>



또한, 제1차 반응 공정 (A)에 있어서, 구조식 2로 표시되는 원료 카르바졸 화합물 (A) 및 구조식 3으로 표시되는 원료 피리딘 화합물 (A)를 사용하는 경우에 합성되는 중간 반응 생성물 (A)은 하기 구조식 4로 표시되는 화합물이다.

<구조식 4>



제1차 반응 공정 (A)에 있어서는 적절한 용매가 사용된다. 이러한 용매의 구체예로서는, 예를 들면 디메틸솔푸시드 (DMSO), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용 할 수 있다.

또한, 제1차 반응 공정 (A)는 염기 화합물의 존재하에 행하는 것이 바람직하다. 염기 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토류 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 토류 금속 탄산염, 알칼리 금속 아세테이트,

알칼리 토류 금속 아세테이트, 알칼리 금속 중탄산염, 알칼리 토류 금속 중탄산염, 알칼리 금속 알콕시드, 알칼리 토류 금속 알콕시드, 1급 아민, 2급 아민, 및 3급 아민 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서 탄산칼륨 등을 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 염기 화합물은, 예를 들면 1 내지 10 몰, 바람직하게는 3 내지 7 몰의 범위로 사용된다.

제1차 반응 공정 (A)의 반응 조건으로서는, 예를 들면 반응 온도는 20 내지 100 °C, 바람직하게는 30 내지 60 °C이다.

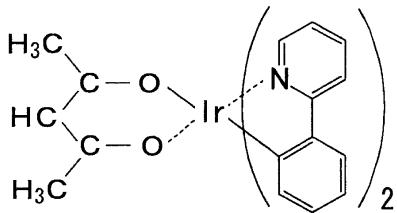
또한, 반응 시간은 5 내지 30 시간, 바람직하게는 10 내지 20 시간이다.

[제2차 반응 공정 (A)]

제2차 반응 공정 (A)에서 사용되는 원료 금속 착체 화합물을 나타내는 화학식 1vi에 있어서 R⁹는 2개의 배위 원자를 가짐과 동시에, 해당 배위 원자에 의해 중심 금속을 나타내는 M에 결합되는, 2번 위치의 특정 반응성 퀄레이트 배위자를 나타낸다. 이러한 특정 반응성 퀄레이트 배위자의 바람직한 구체예로서는, 아세틸아세토네이트 배위자를 들 수 있다.

원료 금속 착체 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 구조식 5로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

<구조식 5>



제2차 반응 공정 (A)에 있어서는 적절한 용매가 사용된다. 이러한 용매의 구체예로서는, 예를 들면 글리세린, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

이들 중에서 특히 글리세린이 바람직하다.

제2차 반응 공정 (A)의 반응 조건으로서는, 예를 들면 반응 온도는 150 내지 300 °C, 바람직하게는 200 내지 250 °C이다.

또한, 반응 시간은 10 내지 50 시간, 바람직하게는 15 내지 30 시간이다.

이상, 특정 카르바졸 화합물의 제조 방법을 설명했지만, 해당 특정 카르바졸 화합물은 상기한 제조 방법에 의해 제조된 것으로 한정되는 것이 아니며, 다른 제조 방법에 의해 제조된 것일 수도 있다.

(특정 스피로플루오렌 화합물)

특정 스피로플루오렌은 화학식 2로 표시되는 화합물(이하, 「제1 스피로플루오렌 화합물」이라고도 함) 또는 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 화합물(이하, 「제2 스피로플루오렌 화합물」이라고도 함)이며, 각각 2개의 반응성 관능기 및 특정 금속 착체 부분을 갖는 스피로플루오렌으로부터 유래된 골격 구조를 갖는다.

<<(제1 스피로플루오렌 화합물)>>

제1 스피로플루오렌 화합물을 나타내는 화학식 2에 있어서, X³ 및 X⁴는 각각 독립적으로 반응성 관능기이며, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다. 반응성 관능기의 구체예로서는, 예를 들면 -Cl기, -Br기, -I기, 트리플레이트로부터 유래된 기, 토클레이트로부터 유래된 기, 메실레이트로부터 유래된 기, 히드록실기, 카르복실기, 아미노기로부터 유래된 기, 또는 보론산으로부터 유래된 기 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 특히 -Br기 또는 -I기가 바람직하다.

또한, X³ 및 X⁴는 각각 플루오렌 골격에서의 2번 위치 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내며, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다.

R¹⁰ 및 R¹¹에서 1가 유기기로서는, 예를 들면 알킬기, 알콕시기, 아릴기 등을 들 수 있으며, 특히 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 페닐기 등이 바람직하다.

R¹²는 1가 유기기를 나타내며, 구체적으로는 예를 들면 알킬기, 알콕시기, 아릴기 등을 들 수 있고, 유기 용매에 대한 용해도 증가를 위해서는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 내지 12, 특히 1 내지 6의 알콕시기가 바람직하고, 특히 메톡시기가 바람직하다.

R¹³ 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기(환 구조를 형성하는 경우에는 이들로부터 유래된 기)를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수도 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동시에 치환되어 있지 않고, 환 구조를 형성하지 않으며, 서로 동일한 것이 바람직하다.

또한, R¹³ 및 R¹⁴는 각각 벤젠환 또는 피리딘환을 형성하는 복수의 탄소 원자에 결합되어 다환 구조를 형성할 수도 있다.

R¹³ 및 R¹⁴에서 알킬기의 구체예로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, 헥실기, 옥틸기 등을 들 수 있다.

R¹³ 및 R¹⁴에서 아릴기의 구체예로서는, 예를 들면 페닐기, 툴릴기, 크실릴기, 비페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

m2 및 n2는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내고, 특히 m2 및 n2 모두 0인 것이 바람직하다.

여기서, m2 또는 n2가 0인 것은 각각 치환기가 없이 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

r1은 0 내지 4의 정수를 나타내고, 특히 2인 것이 바람직하다.

여기서, r1이 0일 때에는 치환기가 없어서 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

s2는 0 내지 2의 정수이고, t2는 0 내지 4의 정수를 나타내며, 특히 s2 및 t2 모두가 0인 것이 바람직하다.

여기서, s2 및 t2가 0인 것은 각각 치환기가 없이 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

화학식 2에 있어서, M은 원자가 2 내지 4의 금속 원자이다. 이 금속 원자로서는 이리듐 원자, 백금 원자, 팔라듐 원자, 루비듐 원자, 오스뮴 원자, 레늄 원자 등을 들 수 있지만, 이들 중에서 이리듐 원자가 바람직하다.

또한, L은 유기 배위자이다. 이 유기 배위자는 상기 M으로 표시되는 금속 원자에 대하여 배위성을 갖는 유기 화합물에 의해 형성되는 것이다. 유기 배위자의 수 w는 1 내지 3의 정수이며, 사용되는 금속 원자의 원자가 및 해당 금속 원자에 의한 중성 착체의 안정 배위수 등을 고려하여 선택된다.

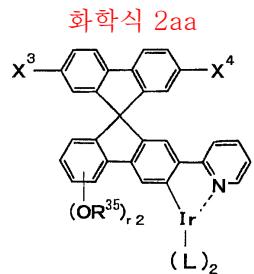
유기 배위자로서는 오르토메탈화 착체를 형성할 수 있는 것을 들 수 있으며, 예를 들면 질소 함유 헤테로환 유도체가 사용된다. 구체적으로는 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 피라진 유도체, 피리다진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트롤린 유도체, 피롤 유도체, 이미다졸 유도체, 피라졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 벤족사졸 유도체, 벤즈티아졸 유도체 등을 들 수 있다.

또한, 유기 배위자로서는 오르토메탈화 착체를 형성할 수 있는 것 외에, 할로겐, 카르보닐기, 시아노기 등의 단좌 유기 배위자가 되는 유기 화합물에 의해 형성되는 것, 아세틸아세톤, 헥사플루오로아세틸아세톤, 5,5-디메틸-2,4-헥사디온 등의

β -디케톤류, 에틸렌디아민, 디페리딜 등의 디아민류, 9-히드록시퀴놀린, 피콜린산, 살리실산 등의 다좌 유기 배위자가 되는 유기 화합물에 의해 형성되는 것 등을 들 수 있다. 이들 유기 배위자를 형성하는 유기 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

제1 스피로플루오렌 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 화학식 2aa로 표시되는 스피로플루오렌 화합물을 들 수 있다.

화학식 2aa로 표시되는 스피로플루오렌 화합물은, 화학식 2에 있어서 X^3 및 X^4 가 각각 플루오렌 골격에서의 2번 위치 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합된 동일한 반응성 관능기를 나타내고, R^{12} 가 화학식 $R^{35}-O$ 로 표시되는 알콕시기이며, M이 이리듐 원자이고, w가 2이며, m2, n2, s2 및 t2가 0, r1이 r2인 화합물이다.

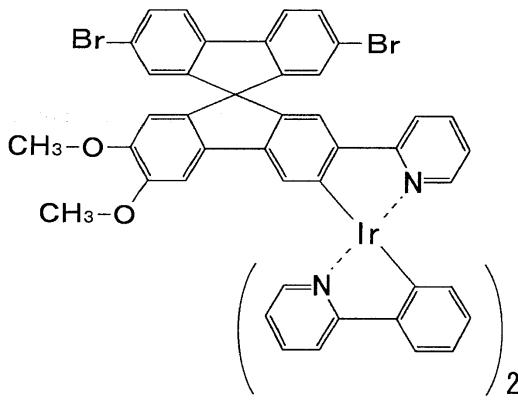


식 중, X^3 및 X^4 는 반응성 관능기를 나타내고, R^{35} 는 1가 유기기를 나타내며, L은 유기 배위자를 나타내고, r2는 1 내지 3의 정수이다.

화학식 2aa에 있어서, R^{35} 는 1가 유기기를 나타내지만, 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬기인 것이 바람직하다. 또한, r2는 2인 것이 바람직하며, r이 2인 경우에는 OR^{35} 기는 벤젠환의 4번 위치 및 5번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

여기서, 화학식 2aa로 표시되는 제1 스피로플루오렌 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 구조식 6으로 표시되는 스피로플루오렌 화합물을 들 수 있다.

<구조식 6>



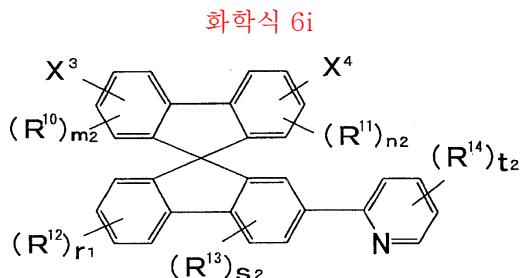
구조식 6으로 표시되는 제1 스피로플루오렌 화합물은, 화학식 2aa에 있어서 X^3 및 X^4 가 브롬 원자이고, L이 2좌 폐닐피리딘이며, r2가 2이고, OR^{35} 기가 벤젠환의 4번 위치 및 5번 위치에 결합되고, R³⁵가 메틸기인 스피로플루오렌 화합물이다.

이 스피로플루오렌 화합물을 특정 금속 착체 화합물로서 사용하는 경우에는, 화학식 1c로 표시되는 특정 구조 단위를 갖는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 얻을 수 있다.

이상과 같은 제1 스피로플루오렌 화합물은, 하기와 같이 제조할 수 있다.

우선, 상기 화학식 2i로 표시되는 화합물(이하, 「원료 피리딘 화합물 (B-1)」이라고도 함)과 상기 화학식 2ii로 표시되는 화합물(이하, 「원료 플루오레논 화합물 (B)」라고도 함)을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제1차 반응 공정 (B-1)」이라고 함)에 의해 하기 화학식 6i로 표시되는 바와 같이, 그 구조 중에 스피로환 골격을 갖는 중간 반응 생성물(이하, 「중간 반응 생성물 (B-1)」이라고도 함)을 얻을 수 있다.

이어서, 제1차 반응 공정 (B-1)에서 얻어진 중간 반응 생성물 (B-1)과 화학식 1vi으로 표시되는 원료 금속 치체 화합물을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제2차 반응 공정 (B-1)」이라고 함)에 의해, 화학식 2로 표시되는 목적한 제1 스피로플루오렌 화합물이 합성된다.

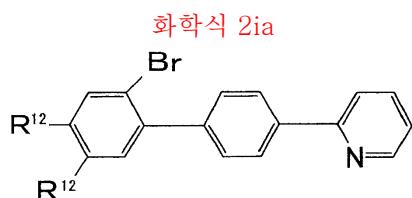


식 중, X^3 및 X^4 는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{12} 는 1가 유기기를 나타내고, R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, m_2 는 0 내지 3의 정수, n_2 는 0 내지 3의 정수, r_1 은 0 내지 4의 정수, s_2 는 0 내지 2의 정수, t_2 는 0 내지 4의 정수이다.

[제1차 반응 공정 (B-1)]

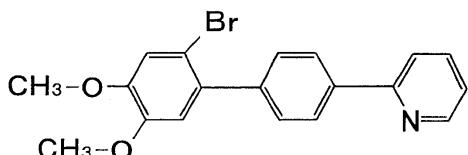
제1차 반응 공정 (B-1)에서 사용되는 원료 피리딘 화합물 (B-1)을 나타내는 화학식 2i에 있어서, X^5 는 예를 들면 불소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자이며, 바람직하게는 브롬 원자이다.

원료 피리딘 화합물 (B-1)의 구체예로서는, 예를 들면 하기 화학식 2ia로 표시되며, R^{12} 가 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 6의 알콕시기를 나타내는 화합물을 들 수 있으며, 특히 하기 구조식 7로 표시되는 화합물이 바람직하다.



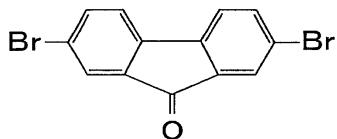
식 중, R^{12} 는 1가 유기기를 나타낸다.

<구조식 7>



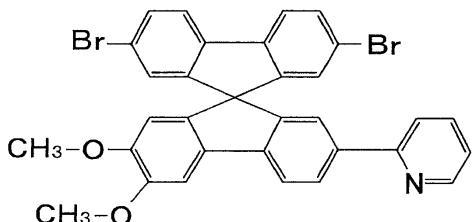
제1차 반응 공정 (B-1)에서 사용되는 원료 플루오레논 화합물 (B)의 바람직한 구체예로서는, 하기 구조식 8로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

<구조식 8>



또한, 제1차 반응 공정 (B-1)에 있어서, 구조식 7로 표시되는 원료 피리딘 화합물 (B-1) 및 구조식 8로 표시되는 원료 플루오레논 화합물 (B)를 사용하는 경우에 합성되는 중간 반응 생성물 (B-1)은 하기 구조식 9로 표시되는 화합물이다.

<구조식 9>



제1차 반응 공정 (B-1)은 전반응 처리 및 후반응 처리의 두가지 처리 공정을 포함한다.

구체적으로는 전반응 처리는 그리냐르 반응을 이용하는 것이고, 해당 그리냐르 반응에 있어서는 적절한 극성 용매가 사용되며, 예를 들면 테트라히드로푸란 및 에테르가 바람직하게 사용된다.

후반응 처리는 산성 조건하에 수행하며, 예를 들면 용매로서 아세트산과 염산을 조합한 산성 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[제2차 반응 공정 (B-1)]

제2차 반응 공정 (B-1)에서 사용되는 원료 금속 치체 화합물을 나타내는 화학식 1vi에 있어서, R⁹는 2개의 배위 원자를 가짐과 동시에, 해당 배위 원자에 의해 중심 금속을 나타내는 M에 결합되는, 2좌 특정 반응성 키클레이트 배위자를 나타낸다. 이러한 특정 반응성 키클레이트 배위자의 바람직한 구체예로서는, 아세틸아세토네이트 배위자를 들 수 있다.

원료 금속 치체 화합물의 바람직한 구체예로서는, 상기 구조식 5로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

제2차 반응 공정 (B-1)에 있어서는 적절한 용매가 사용된다. 이러한 용매의 구체예로서는, 예를 들면 글리세린, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

이들 중에서 특히 글리세린이 바람직하다.

제2차 반응 공정 (B-1)의 반응 조건으로서는, 예를 들면 반응 온도는 150 내지 300 °C, 바람직하게는 200 내지 250 °C이다.

또한, 반응 시간은 10 내지 50 시간, 바람직하게는 15 내지 30 시간이다.

이상, 제1 스피로플루오렌 화합물의 제조 방법을 설명했지만, 해당 제1 스피로플루오렌 화합물은 상기한 제조 방법에 의해 제조된 것으로 한정되는 것이 아니며, 다른 제조 방법에 의해 제조된 것일 수도 있다.

<<제2 스피로플루오렌 화합물>>

제2 스피로플루오렌 화합물을 나타내는 화학식 3에 있어서, X^3 및 X^4 는 각각 독립적으로 반응성 관능기이며, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다. 반응성 관능기의 구체예로서는, 예를 들면 -Cl기, -Br기, -I기, 트리플레이트로부터 유래된 기, 토실레이트로부터 유래된 기, 메실레이트로부터 유래된 기, 히드록실기, 카르복실기, 아미노기로부터 유래된 기, 또는 보론산으로부터 유래된 기 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 특히 -Br기 또는 -I기가 바람직하다.

X^3 및 X^4 는 각각 플루오렌 골격에서의 2번 위치 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내며, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다.

R^{10} 및 R^{11} 에서의 1가 유기기로서는, 예를 들면 알킬기, 알콕시기, 아릴기 등을 들 수 있으며, 특히 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 폐닐기 등이 바람직하다.

R^{12} 는 1가 유기기를 나타내며, 구체적으로는 예를 들면 알킬기, 알콕시기, 아릴기 등을 들 수 있고, 유기 용매에 대한 용해도 증가를 위해서는 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 내지 12, 특히 1 내지 6의 알콕시기가 바람직하며, 특히 메톡시기가 바람직하다.

R^{14} 는 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기(환 구조를 형성하는 경우에는 이들로부터 유래된 기)를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수도 있지만, 치환되어 있지 않고, 환 구조를 형성하지 않는 것이 바람직하다.

또한, R^{14} 는 벤젠환 또는 피리딘환을 형성하는 복수의 탄소 원자에 결합되어 다환 구조를 형성할 수도 있다.

R^{14} 에서 알킬기의 구체예로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, 헥실기, 옥틸기 등을 들 수 있다.

R^{14} 에서 아릴기의 구체예로서는, 예를 들면 폐닐기, 톨릴기, 크실릴기, 비페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

R^{14} 로서는 메틸기가 바람직하다.

m_2 및 n_2 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내며, 특히 m_2 및 n_2 모두 0인 것이 바람직하다.

여기서, m_2 또는 n_2 가 0인 것은 각각 치환기가 없이 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

p_1 은 0 내지 3의 정수를 나타내며, 특히 2인 것이 바람직하다.

여기서, p_1 이 0일 때에는 치환기가 없어서 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

q_1 은 0 내지 3의 정수이며, 특히 1인 것이 바람직하다.

여기서, q_1 이 0일 때에는 치환기가 없어서 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

화학식 3에 있어서, M은 원자가 2 내지 4의 금속 원자이다. 이 금속 원자로서는 이리듐 원자, 백금 원자, 팔라듐 원자, 루비듐 원자, 오스뮴 원자, 레늄 원자 등을 들 수 있지만, 이들 중에서 이리듐 원자가 바람직하다.

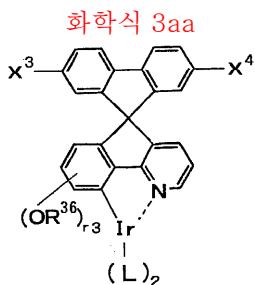
또한, L은 유기 배위자이다. 이 유기 배위자는 상기 M으로 표시되는 금속 원자에 대하여 배위성을 갖는 유기 화합물에 의해 형성되는 것이다. 유기 배위자의 수 w는 1 내지 3의 정수이며, 사용되는 금속 원자의 원자가 및 해당 금속 원자에 의한 중성 착체의 안정 배위수 등을 고려하여 선택된다.

유기 배위자로서는 오르토메탈화 치체를 형성할 수 있는 것을 들 수 있으며, 예를 들면 질소 함유 헤테로환 유도체가 사용된다. 구체적으로는 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 피라진 유도체, 피리다진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트롤린 유도체, 피롤유도체, 이미다졸 유도체, 피라졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 벤족사졸 유도체, 벤즈티아졸 유도체 등을 들 수 있다.

또한, 유기 배위자로서는 오르토메탈화 치체를 형성할 수 있는 것 외에, 할로겐, 카르보닐기, 시아노기 등의 단좌 유기 배위자가 되는 유기 화합물에 의해 형성되는 것, 아세틸아세톤, 헥사플루오로아세틸아세톤, 5,5-디메틸-2,4-헥사디온 등의 β -디케톤류, 에틸렌디아민, 디피리딜 등의 디아민류, 9-히드록시퀴놀린, 피콜린산, 살리실산 등의 다좌 유기 배위자가 되는 유기 화합물에 의해 형성되는 것 등을 들 수 있다. 이들 유기 배위자를 형성하는 유기 화합물은 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

제2 스피로플루오렌 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 화학식 3aa로 표시되는 스피로플루오렌 화합물을 들 수 있다.

화학식 3aa로 표시되는 스피로플루오렌 화합물은, 화학식 3에 있어서, X^3 및 X^4 가 각각 플루오렌 골격에서의 2번 위치 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합된 동일한 반응성 관능기를 나타내며, R^{12} 가 화학식 $R^{36}-O$ 로 표시되는 알콕시기이고, M 이 이리듐 원자이며, w 가 2이고, m_2 , n_2 , q_1 이 0이며, p_1 이 r_3 인 스피로플루오렌 화합물이다.

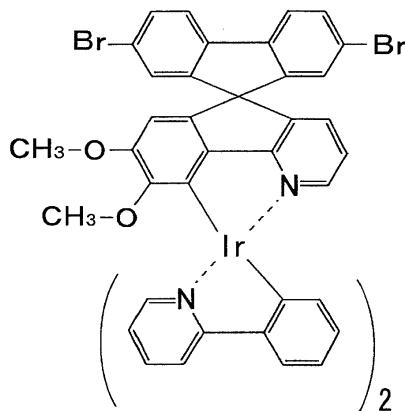


식 중, X^3 및 X^4 는 반응성 관능기를 나타내고, R^{36} 은 1가 유기기를 나타내며, L 은 유기 배위자를 나타내고, r_3 은 1 내지 3의 정수이다.

화학식 3aa에 있어서, R^{36} 은 1가 유기기를 나타내지만, 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬기인 것이 바람직하다. 또한, r_3 은 2인 것이 바람직하며, r_3 이 2인 경우에는 OR^{36} 기는 벤젠환의 4번 위치 및 5번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

여기서, 화학식 3aa로 표시되는 제2 스피로플루오렌 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 구조식 10으로 표시되는 스피로플루오렌 화합물을 들 수 있다.

<구조식 10>



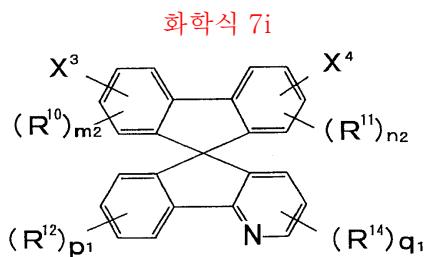
구조식 10으로 표시되는 제2 스피로플루오렌 화합물은, 화학식 3aa에 있어서, X³ 및 X⁴가 브롬 원자이고, L이 2좌 폐닐페리딘이며, r3이 2이고, OR³⁶기가 벤젠환의 4번 위치 및 5번 위치에 결합되며, R³⁶이 메틸기인 스피로플루오렌 화합물이다.

이 스피로플루오렌 화합물을 특정 금속 착체 화합물로서 사용하는 경우에는, 화학식 1d로 표시되는 특정 구조 단위를 갖는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 얻을 수 있다.

이상과 같은 제2 스피로플루오렌 화합물은, 하기와 같이 제조할 수 있다.

우선, 상기 화학식 3i로 표시되는 화합물(이하, 「원료 피리딘 화합물 (B-2)」라고도 함)과 화학식 2ii로 표시되는 원료 플루오레논 화합물 (B)를 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제1차 반응 공정 (B-2)」라고 함)에 의해, 하기 화학식 7i에 나타낸 바와 같이, 그 구조 중에 스피로환 골격을 갖는 중간 반응 생성물(이하, 「중간 반응 생성물 (B-2)」라고도 함)을 얻을 수 있다.

이어서, 제1차 반응 공정 (B-2)에서 얻어진 중간 반응 생성물 (B-2)과 화학식 1vi으로 표시되는 원료 금속 착체 화합물을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제2차 반응 공정 (B-2)」라고 함)에 의해, 화학식 3으로 표시되는 목적한 제2 스피로플루오렌 화합물이 합성된다.

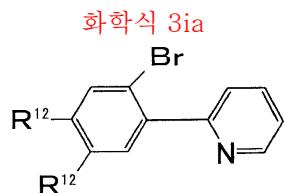


식 중, X³ 및 X⁴는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R¹²는 1가 유기기를 나타내고, R¹⁴는 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내며, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수도 있고, m2는 0 내지 3의 정수, n2는 0 내지 3의 정수, p1은 0 내지 3의 정수, q1은 0 내지 3의 정수이다.

[제1차 반응 공정 (B-2)]

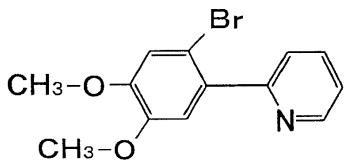
제1차 반응 공정 (B-2)에서 사용되는 원료 피리딘 화합물 (B-2)를 나타내는 화학식 3i에 있어서, X⁵는 예를 들면 불소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자이며, 바람직하게는 브롬 원자이다.

이러한 원료 피리딘 화합물 (B-2)의 구체예로서는, 하기 화학식 3ia로 표시되며, R¹²가 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소 원자수 1 내지 12, 바람직하게는 1 내지 6의 알콕시기를 나타내는 화합물을 들 수 있으며, 특히 하기 구조식 11로 표시되는 화합물이 바람직하다.



식 중, R¹²는 1가 유기기를 나타낸다.

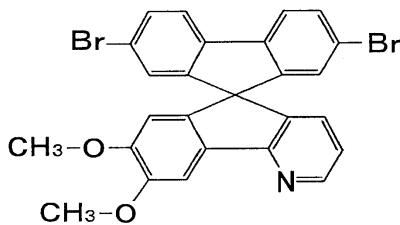
<구조식 11>



제1차 반응 공정 (B-2)에 있어서는, 상기 제1 스피로플루오렌의 제조 방법에 관한 제1차 반응 공정 (B-1)과 동일하게 원료 플루오레논 화합물 (B)가 사용되며, 원료 플루오렌 화합물 (B)의 바람직한 구체예로서는 구조식 8로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

또한, 제1차 반응 공정 (B-2)에 있어서, 구조식 11로 표시되는 원료 피리딘 화합물 (B-2) 및 구조식 8로 표시되는 원료 플루오레논 화합물 (B)를 사용하는 경우에 합성되는 중간 반응 생성물 (B-2)는 하기 구조식 12로 표시되는 화합물이다.

<구조식 12>



제1차 반응 공정 (B-2)는 전반응 처리 및 후반응 처리의 두가지 처리 공정을 포함한다.

구체적으로는 전반응 처리는 그리냐르 반응을 이용하는 것이고, 해당 그리냐르 반응에 있어서는 적절한 극성 용매가 사용되며, 예를 들면 테트라하이드로포란 및 에테르가 바람직하게 사용된다.

후반응 처리는 산성 조건하에 수행하며, 예를 들면 용매로서 아세트산과 염산을 조합한 산성 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[제2차 반응 공정 (B-2)]

제2차 반응 공정 (B-2)에 있어서는, 상기 제1 스피로플루오렌의 제조 방법에 관한 제2차 반응 공정 (B-1)과 동일하게 원료 금속 치체 화합물이 사용되며, 금속 치체 화합물의 바람직한 구체예로서는 구조식 5로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

제2차 반응 공정 (B-2)에 있어서는 적절한 용매가 사용된다. 이러한 용매의 구체예로서는, 예를 들면 글리세린, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

이들 중에서, 특히 글리세린을 바람직하게 사용할 수 있다.

제2차 반응 공정 (B-2)의 반응 조건으로서는, 예를 들면 반응 온도는 150 내지 300 °C, 바람직하게는 200 내지 250 °C이다.

또한, 반응 시간은 10 내지 50 시간, 바람직하게는 15 내지 30 시간이다.

이상, 제2 스피로플루오렌 화합물의 제조 방법을 설명했지만, 해당 제2 스피로플루오렌 화합물은 상기한 제조 방법에 의해 제조된 것으로 한정되는 것이 아니며, 다른 제조 방법에 의해 제조된 것일 수도 있다.

(특정 플루오렌 화합물)

특정 플루오렌 화합물은 화학식 4로 표시되는 화합물이며, 반응성 관능기로서 2개의 할로겐성 관능기를 가짐과 동시에, 특정 금속 치체 부분을 갖는 플루오렌으로부터 유래된 골격 구조를 갖는다.

화학식 4에 있어서, X^6 및 X^7 은 각각 독립적으로 할로겐성 관능기이며, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다. 할로겐성 관능기의 구체예로서는, 예를 들면 -Cl기, -Br기, -I기, 트리플레이트로부터 유래된 기, 토실레이트로부터 유래된 기 또는 메실레이트로부터 유래된 기 등을 들 수 있으며, 이들 중에서 특히 -Br기 또는 -I기를 바람직하게 들 수 있다.

또한, X^6 및 X^7 은 각각 플루오렌 골격에서의 2번 위치 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내며, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다.

R^{15} 및 R^{16} 에서 1가 유기기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 페닐기 등을 들 수 있다.

n_3 및 n_4 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수를 나타내며, 특히 n_3 및 n_4 가 모두 0인 것이 바람직하다.

여기서, n_3 또는 n_4 가 0인 것은 각각 치환기가 없이 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

R^{17} 및 R^{18} 은 단결합 또는 2가 유기기를 나타내며, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다. 2가 유기기로서는, 구체적으로는 예를 들면 탄소 원자수 1 내지 20의 알콕실렌기, 탄소 원자수 1 내지 8의 알킬렌기, 및 치환기를 갖거나 또는 갖지 않는 1 내지 3환의 2가 방향족 화합물기(예를 들면, 페닐렌기, 나프틸렌기, 안트릴렌기 또는 크실릴렌기 등)를 들 수 있다. 이상에서 R^{17} 및 R^{18} 은 단결합, 탄소 원자수 1 내지 12, 특히 1 내지 8의 알콕실렌기, 페닐렌기인 것이 바람직하다.

R^{19} 및 R^{20} 은 적어도 하나가 화학식 1i 또는 화학식 1ii로 표시되는 구조를 갖는 기를 포함하는 금속 착체 부분을 나타냄과 동시에, 다른 하나가 1가 유기기 또는 화학식 1i 또는 화학식 1ii로 표시되는 구조를 갖는 기를 포함하는 금속 착체 부분을 나타내며, 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

화학식 1i 및 화학식 1ii 각각에 있어서, R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기(환 구조를 형성하는 경우에는 이들로부터 유래된 기)를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수도 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동시에 치환되어 있지 않고, 환 구조를 형성하지 않으며, 서로 동일한 것이 바람직하다.

또한, R^6 및 R^7 은 각각 벤젠환 또는 피리딘환을 형성하는 복수의 탄소 원자에 결합되어 다환 구조를 형성할 수도 있다.

R^6 및 R^7 에서 알킬기의 구체예로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, 헥실기, 유틸기 등을 들 수 있다.

아릴기의 구체예로서는, 예를 들면 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 비페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

화학식 1i에 있어서, s_1 은 0 내지 4의 정수를 나타내고, t_1 은 0 내지 3의 정수를 나타내며, 특히 s_1 및 t_1 이 0인 것이 바람직하다.

여기서, s_1 및 t_1 이 0인 것은 각각 치환기가 없이 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

화학식 1ii에 있어서, v_1 은 0 내지 4의 정수를 나타내고, u_1 은 0 내지 3의 정수를 나타내며, 특히 u_1 및 v_1 이 0인 것이 바람직하다.

여기서, u_1 및 v_1 이 0인 것은 각각 치환기가 없이 수소 원자가 결합되어 있는 것을 의미한다.

화학식 1i 및 화학식 1ii 각각에 있어서, M은 원자가 2 내지 4의 금속 원자이다. 이 금속 원자로서는 이리듐 원자, 백금 원자, 팔라듐 원자, 루비듐 원자, 오스뮴 원자, 레늄 원자 등을 들 수 있지만, 이들 중에서 이리듐 원자가 바람직하다.

또한, L은 유기 배위자이다. 이 유기 배위자는 상기 M으로 표시되는 금속 원자에 대하여 배위성을 갖는 유기 화합물에 의해 형성되는 것이다. 유기 배위자의 수 w는 1 내지 3의 정수이며, 사용되는 금속 원자의 원자가 및 해당 금속 원자에 의한 중성 착체의 안정 배위수 등을 고려하여 선택된다.

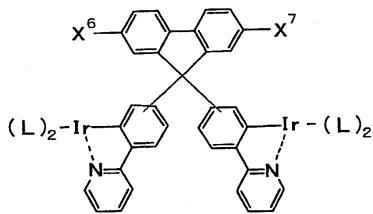
유기 배위자로서는 오르토메탈화 착체를 형성할 수 있는 것을 들 수 있으며, 예를 들면 질소 함유 헤테로환 유도체가 사용된다. 구체적으로는 피리딘 유도체, 피리미딘 유도체, 피라진 유도체, 피리다진 유도체, 퀴놀린 유도체, 페난트롤린 유도체, 피롤유도체, 이미다졸 유도체, 피라졸 유도체, 옥사졸 유도체, 옥사디아졸 유도체, 트리아졸 유도체, 티아디아졸 유도체, 벤즈이미다졸 유도체, 벤족사졸 유도체, 벤즈티아졸 유도체 등을 들 수 있다.

또한, 유기 배위자로서는 오르토메탈화 착체를 형성할 수 있는 것 외에, 할로젠, 카르보닐기, 시아노기 등의 단좌 유기 배위자가 되는 유기 화합물에 의해 형성되는 것, 아세틸아세톤, 헥사플루오로아세틸아세톤, 5,5-디메틸-2,4-헥사디온 등의 β -디케톤류, 에틸렌디아민, 디피리딜 등의 디아민류, 9-히드록시퀴놀린, 피콜린산, 살리실산 등의 다좌 유기 배위자가 되는 유기 화합물에 의해 형성되는 것 등을 들 수 있다. 이들 유기 배위자를 형성하는 유기 화합물은 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

특정 플루오렌 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 화학식 4aa 내지 화학식 4ee로 표시되는 플루오렌 화합물을 들 수 있다.

화학식 4aa로 표시되는 플루오렌 화합물은, 화학식 4에 있어서 X^6 및 X^7 이 각각 플루오렌 골격에서의 2번 위치 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합된 동일한 반응성 관능기를 나타내고, R^{17} 및 R^{18} 이 단결합이며, R^{19} 및 R^{20} 이 화학식 1ii에 있어서 M이 이리듐 원자이고, w가 2이며, u1 및 v1이 0인 기를 나타내는 플루오렌 화합물이다.

화학식 4aa

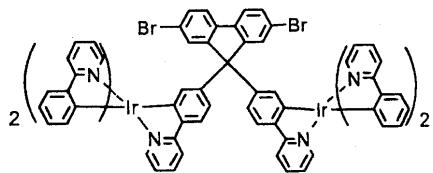


식 중, X^6 및 X^7 은 반응성 관능기를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타낸다.

화학식 4aa에 있어서, 스피로 원자인 탄소 원자는 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

여기서, 화학식 4aa로 표시되는 플루오렌 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 구조식 13으로 표시되는 플루오렌 화합물을 들 수 있다.

<구조식 13>

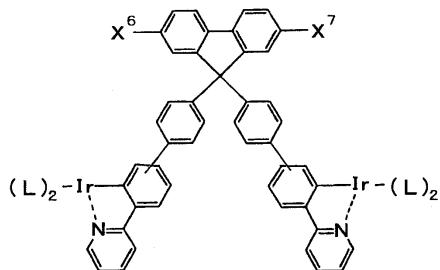


구조식 13으로 표시되는 플루오렌 화합물은, 화학식 4aa에 있어서, X^6 및 X^7 이 브롬 원자이고, L이 2좌 페닐피리딘이며, 스피로 원자인 탄소 원자가 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 플루오렌 화합물이다.

이 플루오렌 화합물을 특정 금속 착체 화합물로서 사용하는 경우에는, 화학식 1a로 표시되는 특정 구조 단위를 갖는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 얻을 수 있다.

화학식 4bb로 표시되는 플루오렌 화합물은, 화학식 4에 있어서, X⁶ 및 X⁷이 각각 플루오렌 골격에서의 2번 위치 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합된 동일한 반응성 관능기를 나타내고, R¹⁷ 및 R¹⁸이 페닐렌기이며, R¹⁹ 및 R²⁰이 화학식 1ii에 있어서 M이 이리듐 원자이고, w가 2이며, u1 및 v1이 0인 기를 나타내는 플루오렌 화합물이다.

화학식 4bb

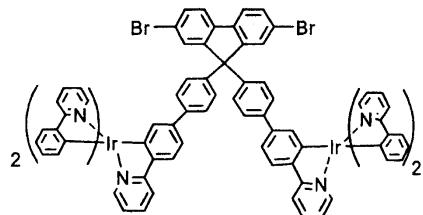


식 중, X⁶ 및 X⁷은 반응성 관능기를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타낸다.

화학식 4bb에 있어서, 화학식 4의 R¹⁷ 및 R¹⁸에서 페닐렌기는 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

여기서, 화학식 4bb로 표시되는 플루오렌 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 구조식 14로 표시되는 플루오렌 화합물을 들 수 있다.

<구조식 14>

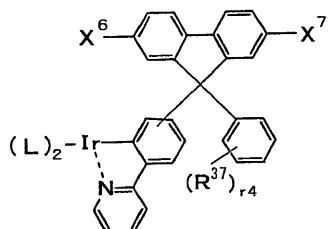


구조식 14로 표시되는 플루오렌 화합물은, 화학식 4bb에 있어서, X⁶ 및 X⁷이 브롬 원자이고, L이 2좌 페닐피리딘이며, 화학식 4의 R¹⁷ 및 R¹⁸에서 페닐렌기가 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 플루오렌 화합물이다.

이 플루오렌 화합물을 특정 금속 착체 화합물로서 사용하는 경우에는, 화학식 1a로 표시되는 특정 구조 단위를 갖는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 얻을 수 있다.

화학식 4cc로 표시되는 플루오렌 화합물은, 화학식 4에 있어서, X⁶ 및 X⁷이 각각 플루오렌 골격에서의 2번 위치 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합된 동일한 반응성 반응기를 나타내고, R¹⁷ 및 R¹⁸이 단결합이며, R¹⁹가 화학식 1ii에 있어서 M이 이리듐 원자이고, w가 2이며, u1 및 v1이 0인 기를 나타내고, R²⁰이 치환기를 갖는 페닐기인 플루오렌 화합물이다.

화학식 4cc

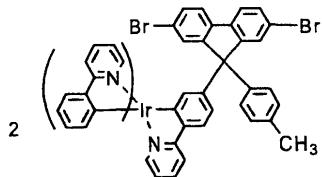


식 중, X^6 및 X^7 은 반응성 관능기를 나타내고, R^{37} 은 1가 유기기를 나타내며, L 은 유기 배위자를 나타내고, r_4 는 1 내지 3의 정수이다.

화학식 4cc에 있어서, R^{37} 은 1가 유기기를 나타내지만, 탄소 원자수 1 내지 8의 알킬기인 것이 바람직하다. 또한, 스피로 원자인 탄소 원자는 이리듐 원자에 결합되어 있는 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다. 또한, r_4 가 1인 것이 바람직하며, r_4 가 1인 경우에는 R^{37} 이 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

여기서, 화학식 4cc로 표시되는 플루오렌 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 구조식 15로 표시되는 플루오렌 화합물을 들 수 있다.

<구조식 15>

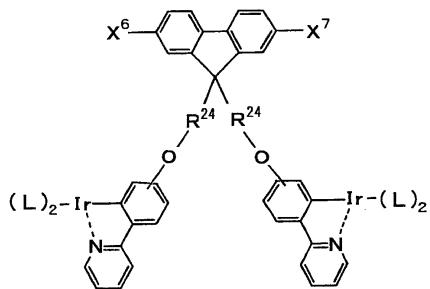


구조식 15로 표시되는 플루오렌 화합물은, 화학식 4cc에 있어서, X^6 및 X^7 이 브롬 원자이고, L 이 2좌 폐닐피리딘이며, 스피로 원자인 탄소 원자가 이리듐 원자에 결합되어 있는 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있고, r_4 가 1이며, R^{37} 이 메틸기이고, 이 메틸기가 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 플루오렌 화합물이다.

이 플루오렌 화합물을 특정 금속 착체 화합물로서 사용하는 경우에는, 화학식 1a로 표시되는 특정 구조 단위를 갖는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 얻을 수 있다.

화학식 4dd로 표시되는 플루오렌 화합물은, 화학식 4에 있어서, X^6 및 X^7 이 각각 플루오렌 골격에서의 2번 위치 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합된 동일한 반응성 관능기를 나타내고, R^{17} 및 R^{18} 이 화학식 $R^{38}-O$ 로 표시되는 알콕실렌기이며, R^{19} 및 R^{20} 이 화학식 1ii에 있어서 M 이 이리듐 원자이고, w 가 2이며, u_1 및 v_1 이 0인 기를 나타내는 플루오렌 화합물이다.

화학식 4dd



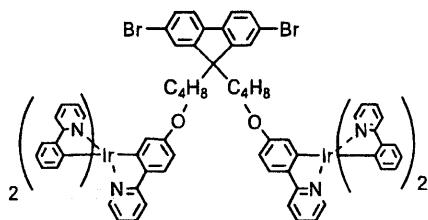
식 중, X^6 및 X^7 은 반응성 관능기를 나타내고, R^{24} 는 2가 유기기를 나타내며, L 은 유기 배위자를 나타낸다.

화학식 4dd에 있어서, 산소 원자는 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

R^{24} 는 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬렌기인 것이 바람직하다.

여기서, 화학식 4dd로 표시되는 플루오렌 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 구조식 16으로 표시되는 플루오렌 화합물을 들 수 있다.

<구조식 16>

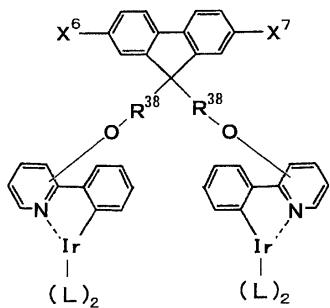


구조식 16으로 표시되는 플루오렌 화합물은, 화학식 4dd에 있어서 X^6 및 X^7 이 브롬 원자이고, L이 2좌 페닐피리딘이며, R^{24} 가 부틸렌기이고, 산소 원자가 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 플루오렌 화합물이다.

이 플루오렌 화합물을 특정 금속 착체 화합물로서 사용하는 경우에는, 화학식 1a로 표시되는 특정 구조 단위를 갖는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 얻을 수 있다.

화학식 4ee로 표시되는 플루오렌 화합물은, 화학식 4에 있어서, X^6 및 X^7 이 각각 플루오렌 골격에서의 2번 위치 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합된 동일한 반응성 관능기를 나타내고, R^{17} 및 R^{18} 이 화학식 $R^{38}-O$ 로 표시되는 알콕실렌기이며, R^{19} 및 R^{20} 이 화학식 1i에 있어서 M이 이리듐 원자이고, w가 2이며, s1 및 t1이 0인 기를 나타내는 플루오렌 화합물이다.

화학식 4ee

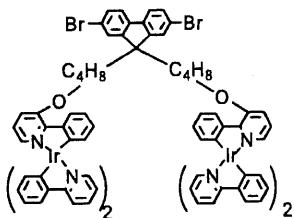


식 중, X^6 및 X^7 은 반응성 관능기를 나타내고, R^{38} 은 2가 유기기를 나타내며, L은 유기 배위자를 나타낸다.

화학식 4ee에 있어서, R^{38} 은 2가 유기기를 나타내지만, 탄소 원자수 1 내지 20의 알킬렌기인 것이 바람직하다. 또한, 산소 원자는 피리딘환의 5번 위치에 결합되어 있는 것이 바람직하다.

여기서, 화학식 4ee로 표시되는 플루오렌 화합물의 바람직한 구체예로서는, 하기 구조식 17로 표시되는 플루오렌 화합물을 들 수 있다.

<구조식 17>



구조식 17로 표시되는 플루오렌 화합물은, 화학식 4ee에 있어서, X^6 및 X^7 이 브롬 원자이고, L이 2좌 페닐피리딘이며, R^{38} 이 부틸렌기이고, 산소 원자가 피리딘환의 5번 위치에 결합되어 있는 플루오렌 화합물이다.

이 플루오렌 화합물을 특정 금속 착체 화합물로서 사용하는 경우에는, 화학식 1b로 표시되는 특정 구조 단위를 갖는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 얻을 수 있다.

이상과 같은 특정 플루오렌 화합물을 제조하기 위한 구체적인 5종의 방법을 하기에 설명한다.

(제1 제조 방법)

제1 제조 방법은, 예를 들면 구조식 13으로 표시되는 특정 플루오렌 화합물을 얻을 수 있는 방법이다.

제1 제조 방법은, 상기 화학식 4i로 표시되는 화합물(이하, 「원료 피리딘 화합물 (C-1)」이라고도 함)과 상기 화학식 4ii로 표시되는 화합물(이하, 「원료 디페닐 화합물 (C)」라고도 함)을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제1차 반응 공정 (C-1)」이라고도 함)에 의해 중간 반응 생성물(이하, 「중간 반응 생성물 (C-1)」이라고도 함)을 얻고, 이어서 중간 반응 생성물 (C-1)과 화학식 1vi으로 표시되는 원료 금속 착체 화합물을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제2차 반응 공정 (C-1)」이라고도 함)에 의해 특정 플루오렌 화합물을 제조하는 방법이다.

[제1차 반응 공정 (C-1)]

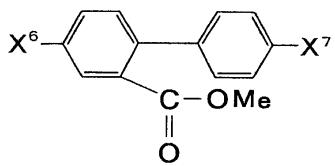
제1차 반응 공정 (C-1)에서 사용되는 원료 피리딘 화합물 (C-1)을 나타내는 화학식 4i에 있어서 X^8 은 예를 들면 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자이며, 바람직하게는 브롬 원자이다.

원료 피리딘 화합물 (C-1)의 바람직한 구체예로서는, 상기 화학식 4i에 있어서 u_1 및 v_1 이 모두 0이고, X^8 이 브롬 원자인 것을 들 수 있다.

또한, 제1차 반응 공정 (C-1)에서 사용되는 원료 디페닐 화합물 (C)를 나타내는 화학식 4ii에 있어서 R^{21} 은 1가 유기기이며, 바람직하게는 메틸기를 들 수 있다.

원료 디페닐 화합물 (C)의 바람직한 구체예로서는, 하기 화학식 4iia로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

화학식 4iia



식 중, X^6 및 X^7 은 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타낸다.

제1차 반응 공정 (C-1)은 전반응 처리 및 후반응 처리의 두가지 처리 공정을 포함한다.

구체적으로는 전반응 처리는 원료 피리딘 화합물 (C-1)을 리티올화(lithiolation) 시약의 존재하에 처리함으로써 X^8 인 브롬 원자를 리튬 원자로 치환한 후, 이 화합물과 원료 디페닐 화합물 (C)의 반응을 행하는 것이다.

전반응 처리에서 사용되는 리티오화 시약으로서는, 구체적으로 예를 들면 n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬을 들 수 있으며, 특히 n-부틸리튬이 바람직하다.

전반응 처리에서는 극성 용매가 사용되며, 통상 테트라히드로푸란이 바람직하게 사용된다.

후반응 처리는 산성 조건하에 수행하며, 예를 들면 용매로서 아세트산과 염산을 조합한 산성 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[제2차 반응 공정 (C-1)]

제2차 반응 공정 (C-1)에서 사용되는 원료 금속 치체 화합물을 나타내는 화학식 1vi에 있어서, R⁹는 2개의 배위 원자를 가짐과 동시에, 해당 배위 원자에 의해 중심 금속을 나타내는 M에 결합되는, 2번 위치의 특정 반응성 칼레이트 배위자를 나타낸다. 이 특정 반응성 칼레이트 배위자의 바람직한 구체예로서는, 아세틸아세토네이트 배위자, 반응성 치환기를 갖는 폐닐피리딘 배위자 등을 들 수 있다.

원료 금속 치체 화합물의 바람직한 구체예로서는, 구조식 5로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

제2차 반응 공정 (C-1)에 있어서는 적절한 용매가 사용된다. 이러한 용매의 구체예로서는, 예를 들면 글리세린, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올 등을 들 수 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

이들 중에서 글리세린을 사용하는 것이 바람직하다.

제2차 반응 공정 (C-1)의 반응 조건으로서는, 예를 들면 반응 온도는 150 내지 300 °C, 바람직하게는 200 내지 250 °C이다.

또한, 반응 시간은 10 내지 50 시간, 바람직하게는 15 내지 30 시간이다.

<<제2 제조 방법>>

제2 제조 방법은, 예를 들면 구조식 14로 표시되는 특정 플루오렌 화합물을 얻을 수 있는 방법이다.

제2 제조 방법은, 상기 화학식 4iii으로 표시되는 화합물(이하, 「원료 피리딘 화합물 (C-2)」라고도 함)과 상기 화학식 4iv로 표시되는 화합물(이하, 「원료 플루오렌 화합물 (C-2)」라고도 함)을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제1차 반응 공정 (C-2)」라고도 함)에 의해 제1 중간 반응 생성물(이하, 「제1 중간 반응 생성물 (C-2)」라고도 함)을 얻고, 이어서 제1 중간 반응 생성물 (C-2)와 할로겐을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제2차 반응 공정 (C-2)」라고도 함)에 의해 제2 중간 반응 생성물(이하, 「제2 중간 반응 생성물 (C-2)」이라고도 함)을 얻고, 또한 제2 중간 반응 생성물 (C-2)과 화학식 1vi으로 표시되는 원료 금속 치체 화합물을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제3차 반응 공정 (C-2)」라고도 함)에 의해, 특정 플루오렌 화합물을 제조하는 방법이다.

[제1차 반응 공정 (C-2)]

제1차 반응 공정 (C-2)에 사용되는 원료 피리딘 화합물 (C-2)를 나타내는 화학식 4iii에 있어서, X⁹는 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고, 원료 플루오렌 화합물 (C-2)를 나타내는 화학식 4iv에서의 X¹⁰과 서로 상이한 것이다.

여기서, 화학식 4iii에 있어서는 할로겐성 관능기로서 특히 -Br기 또는 -I기가 바람직하고, 또한 봉소 유도체 관능기로서는 특히 화학식 -B(OR³¹O)로 표시되는 기가 바람직하다.

원료 피리딘 화합물 (C-2)의 바람직한 구체예로서는, 화학식 4iii에 있어서 u1 및 v1이 모두 0이고, X⁹가 브롬 원자인 것을 들 수 있다.

또한, 제1차 반응 공정 (C-2)에 사용되는 원료 플루오렌 화합물 (C-2)를 나타내는 화학식 4iv에 있어서, X¹⁰은 반응성 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고, 상술한 바와 같이 화학식 4iii에서의 X⁹와 서로 상이한 것이다.

여기서, 화학식 4iv에서는 할로겐성 관능기로서, 특히 -Br기 또는 -I기가 바람직하고, 또한 봉소 유도체 관능기로서는 특히 화학식 -B(OR³¹O)로 표시되는 기가 바람직하다.

R²² 및 R²³은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있지만, 동일한 것이 바람직하다.

R²² 및 R²³에 따른 1가 유기기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 폐닐기 등을 들 수 있다.

q2 및 q3은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내고, 특히 q2 및 q3 모두 0인 것이 바람직하다.

여기서, q2 및 q3이 0일 때는, 각각 치환기가 없이 수소 원자가 결합되어 있음을 의미한다.

원료 플루오렌 화합물 (C-2)의 바람직한 구체예로서는, 화학식 4iv에 있어서 X¹⁰이 봉소 유도체 관능기이며, R³¹이 화학식 -C(CH₃)₂C(CH₃)₂-로 표시되는 알킬렌기인 화학식 -B(OR³¹O)로 표시되는 기이고, n3, n4, q2 및 q3 모두가 0인 것을 들 수 있다.

제1차 반응 공정 (C-2)는 스스끼법을 이용하는 것이며, 구체적으로 스스끼법은 반응 용매 중에서 염기 화합물 및 팔라듐 촉매의 존재하에 커플링 반응을 행하는 것이다.

반응 용매로서는, 물, 불활성 유기 용매 또는 물과 불활성 유기 용매의 혼합물을 사용할 수 있고, 이들 중에서 물과 불활성 유기 용매의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

불활성 유기 용매로서는, 예를 들면 디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디이소프로필에테르 및 tert-부틸메틸에테르 등의 에테르류, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 톨루엔 및 크실렌 등의 탄화수소류, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부틸 알코올, tert-부틸 알코올 및 에틸렌글리콜 등의 알코올류, 에틸메틸케톤 및 이소부틸메틸케톤 등의 케톤류, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈 등의 아미드류, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 이들 불활성 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

이들 중에서 디메톡시에탄, 테트라히드로푸란, 시클로헥산, 톤루엔, 크실렌, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부틸 알코올, tert-부틸 알코올 및 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

반응 용매의 바람직한 구체예로서는, 물과 톤루엔의 혼합물, 물과 톤루엔과 테트라히드로푸란의 혼합물, 물과 톤루엔과 에탄올의 혼합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

또한, 염기 화합물로서는, 예를 들면 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토류 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 토류 금속 탄산염, 알칼리 금속 아세테이트, 알칼리 토류 금속 아세테이트, 알칼리 금속 중탄산염, 알칼리 토류 금속 중탄산염, 알칼리 금속 알콕시드, 알칼리 토류 금속 알콕시드, 1급 아민, 2급 아민 및 3급 아민 등을 사용할 수 있다.

이들 중에서, 수산화나트륨 및 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물, 탄산리튬, 탄산나트륨 및 탄산칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 중탄산염을 사용하는 것이 바람직하다.

염기 화합물의 사용량은, 반응에 사용되는 원료 피리딘 화합물 (C-2) 또는 원료 플루오렌 화합물 (C-2) 중의 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기의 총 몰수에 대하여, 바람직하게는 150 내지 400 몰%, 특히 바람직하게는 180 내지 250 몰%이다.

팔라듐 촉매로서는, 팔라듐(O) 착체, 팔라듐(II) 염을 사용할 수 있지만, 팔라듐(O) 착체를 사용하는 것이 바람직하다.

이들 중에서, 테트라카스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄)을 사용하는 것이 바람직하다.

팔라듐 촉매의 사용량은, 통상 반응에 사용되는 단량체의 총 몰수에 대하여 0.05 내지 3 몰%, 바람직하게는 0.1 내지 1.5 몰%이다.

제1차 반응 공정 (C-2)의 반응 조건으로서는, 예를 들면 반응 온도는 30 내지 200 °C, 바람직하게는 60 내지 120 °C이다.

또한, 반응 시간은 5 내지 150 시간, 바람직하게는 10 내지 100 시간이다.

[제2차 반응 공정 (C-2)]

제2차 반응 공정 (C-2)에서 사용되는 할로겐으로서는, 예를 들면 브롬, 요오드 등을 들 수 있고, 브롬이 특히 바람직하다.

제2차 반응 공정 (C-2)에서는 할로겐계 용매가 사용되고, 바람직하게는 클로로포름이 사용된다.

또한, 제2차 반응 공정 (C-2)는, 산화제의 존재하에 행하는 것이 바람직하다. 산화제로서는 염화철이 바람직하게 사용된다.

제2차 반응 공정 (C-2)의 반응 조건으로서는, 예를 들면 반응 온도는 30 내지 150 °C, 바람직하게는 50 내지 100 °C이다.

또한, 반응 시간은 5 내지 30 시간, 바람직하게는 10 내지 20 시간이다.

[제3차 반응 공정 (C-2)]

제3차 반응 공정 (C-2)는, 제1 제조 방법에 따른 제2차 반응 공정 (C-1)과 동일한 방법에 의해서 행할 수 있다.

<<제3 제조 방법>>

제3 제조 방법은, 예를 들면 구조식 15로 표시되는 특정 플루오렌 화합물을 얻을 수 있는 방법이다.

제3 제조 방법은, 화학식 4i로 표시되는 원료 피리딘 화합물 (C-1)과 상기 화학식 4v로 표시되는 화합물(이하, 「원료 플루오레논 화합물 (C-3)」이라고도 함)을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제1차 반응 공정 (C-3)」이라고도 함)에 의해 제1 중간 반응 생성물(이하, 「제1 중간 반응 생성물 (C-3)」이라고도 함)을 얻고, 이어서 제1 중간 반응 생성물 (C-3)과 1가 유기기를 포함하는 치환기를 1개 내지 5개 갖는 벤젠 유도체(이하, 「벤젠 유도체 (C)」라고도 함)를 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제2차 반응 공정 (C-3)」이라고도 함)에 의해서 제2 중간 반응 생성물(이하, 「제2 중간 반응 생성물 (C-3)」이라고도 함)을 얻고, 또한 제2 중간 반응 생성물 (C-3)과 화학식 1vi으로 표시되는 원료 금속 치체 화합물을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제3차 반응 공정 (C-3)」이라고도 함)에 의해, 특정 플루오렌 화합물을 제조하는 방법이다.

[제1차 반응 공정 (C-3)]

제1차 반응 공정 (C-3)에서 사용되는 원료 피리딘 화합물 (C-1)의 바람직한 구체예로서는, 화학식 4i에 있어서 u1 및 v1이 모두 0이고, X⁸이 브롬 원자인 것을 들 수 있다.

제1차 반응 공정 (C-3)에서 사용되는 원료 플루오레논 화합물 (C-3)의 바람직한 구체예로서는, 화학식 4v에 있어서 X⁶ 및 X⁷이 각각 플루오렌 골격에서의 2번 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합된 브롬 원자임과 동시에, n3 및 n4가 모두 0인 것을 들 수 있다.

제1차 반응 공정 (C-3)은, 제1 제조 방법에 따른 제1차 반응 공정 (C-1)에 있어서, 원료 디페닐 화합물 (C) 대신에 원료 플루오레논 화합물 (C-3)을 사용한 것 이외에는 제1차 반응 공정 (C-1)의 전반응 처리와 동일하게 행할 수 있다.

[제2차 반응 공정 (C-3)]

제2차 반응 공정 (C-3)에서 사용되는 벤젠 유도체 (C)에 있어서, 치환기인 1가 유기기의 구체예로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 폐닐기 등을 들 수 있고, 특히 톨릴기가 바람직하다.

제2차 반응 공정 (C-3)은 산성 조건하에 행해지며, 예를 들면 용매로서 황산을 사용하는 것이 바람직하다.

[제3차 반응 공정 (C-3)]

제3차 반응 공정 (C-3)은, 제1 제조 방법에 따른 제2차 반응 공정 (C-1)과 동일한 방법에 의해서 행할 수 있다.

<<제4 제조 방법>>

제4 제조 방법은, 예를 들면 구조식 16으로 표시되는 특정 플루오렌 화합물을 얻을 수 있는 방법이다.

제4 제조 방법은, 상기 화학식 1iv로 표시되는 화합물(이하, 「원료 피리딘 화합물 (C-4)」라고도 함)과 주체의 양단에 할로겐기가 결합되어 있는 유기 디할로겐화물(이하, 「원료 디할로겐화물(C)」라고도 함)을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제1차 반응 공정 (C-4)」라고도 함)에 의해 제1 중간 반응 생성물(이하, 「제1 중간 반응 생성물 (C-4)」라고도 함)을 얻고, 이어서 제1 중간 반응 생성물 (C-4)와 상기 화학식 4vi으로 표시되는 화합물(이하, 「원료 플루오렌 화합물 (C-4)」라고도 함)을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제2차 반응 공정 (C-4)」라고도 함)에 의해 제2 중간 반응 생성물(이하, 「제2 중간 반응 생성물 (C-4)」라고도 함)을 얻고, 또한 제2 중간 반응 생성물 (C-4)와 화학식 1vi으로 표시되는 원료 금속 치환물을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제3차 반응 공정 (C-4)」라고도 함)에 의해, 특정 플루오렌 화합물을 제조하는 방법이다.

[제1차 반응 공정 (C-4)]

제1차 반응 공정 (C-4)에서 사용되는 원료 피리딘 화합물 (C-4)의 바람직한 구체예로서는, 화학식 1iv에서 u1 및 v1이 모두 0인 것을 들 수 있다.

제1차 반응 공정 (C-4)에 사용되는 원료 디할로겐화물(C)는 그의 양단에 할로겐기를 갖는 유기 화합물이고, 예를 들면 탄소 원자수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 8의 알칸 유도체, 및 치환기를 갖거나 또는 갖지 않는 1 내지 3환의 2가의 방향족 화합물 (예를 들면 페놀, 나프탈렌, 안트라센 또는 크실렌 등)의 유도체를 들 수 있고, 바람직하게는 탄소 원자수 1 내지 8의 알칸 유도체이다.

원료 디할로겐화물로서는 디브로모부탄이 바람직하다.

제1차 반응 공정 (C-4)에서는 적절한 용매가 사용된다. 이러한 용매의 구체예로서는, 예를 들면 디메틸су록시드(DMSO), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 이들 중에서 디메틸су록시드를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 제1차 반응 공정 (C-4)는 염기 화합물의 존재하에 행하는 것이 바람직하다. 그의 구체예로서는, 예를 들면 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토류 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 토류 금속 탄산염, 알칼리 금속 아세테이트, 알칼리 토류 금속 아세테이트, 알칼리 금속 중탄산염, 알칼리 토류 금속 중탄산염, 알칼리 금속 알콕시드, 알칼리 토류 금속 알콕시드, 1급 아민, 2급 아민 및 3급 아민 등을 사용할 수 있다.

이들 중에서 탄산칼륨이 바람직하다.

이러한 염기 화합물은, 예를 들면 1 내지 10 몰, 바람직하게는 3 내지 7 몰의 범위에서 사용된다.

제1차 반응 공정 (C-4)는, 반응의 활성을 높이기 위해서 촉매량(극미량)의 요오드화칼륨의 존재하에 행하는 것이 바람직하다.

제1차 반응 공정 (C-4)의 반응 조건으로서는, 예를 들면 반응 온도는 20 내지 100 °C, 바람직하게는 30 내지 60 °C이다.

또한, 반응 시간은 5 내지 30 시간, 바람직하게는 10 내지 20 시간이다.

[제2차 반응 공정 (C-4)]

제2차 반응 공정 (C-4)에서 사용되는 원료 플루오렌 화합물 (C-4)의 바람직한 구체예로서는, 상기 화학식 4vi에서 X⁶ 및 X⁷이 각각 플루오렌 골격에서의 2번 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합된 브롬 원자임과 동시에, n3 및 n4가 모두 0인 것을 들 수 있다.

제2차 반응 공정 (C-4)에 있어서는, 용매로서 상기 제1차 반응 공정 (C-4)에 있어서 용매로서 예시한 것을 사용할 수 있고, 또한 염기성 화합물의 존재하에 행하는 것이 바람직하며, 상기 염기성 화합물로서는, 상기 제1차 반응 공정 (C-4)에 있어서 염기성 화합물로서 예시한 것을 사용할 수 있다.

[제3차 반응 공정 (C-4)]

제3차 반응 공정 (C-4)는, 제1 제조 방법에 따른 제2차 반응 공정 (C-1)과 동일한 방법에 의해서 행할 수 있다.

(제5 제조 방법)

제5 제조 방법은, 예를 들면 구조식 17로 표시되는 특정 플루오렌 화합물을 얻을 수 있는 방법이다.

제5 제조 방법은, 상기 화학식 4vii로 표시되는 화합물(이하, 「원료 피리딘 화합물 (C-5)」라고도 함)과 원료 디 할로겐화물(C)를 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제1차 반응 공정 (C-5)」라고도 함)에 의해 제1 중간 반응 생성물(이하, 「제1 중간 반응 생성물 (C-5)」라고도 함)을 얻고, 이어서 제1 중간 반응 생성물 (C-5)와 상기 화학식 4viii로 표시되는 화합물(이하, 「원료 벤젠 화합물 (C)」라고도 함)을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제2차 반응 공정 (C-5)」라고도 함)에 의해 제2 중간 반응 생성물(이하, 「제2 중간 반응 생성물 (C-5)」라고도 함)을 얻고, 또한 제2 중간 반응 생성물 (C-5)와 화학식 4vi으로 표시되는 원료 플루오렌 화합물 (C-4)를 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제3차 반응 공정 (C-5)」라고도 함)에 의해 제3 중간 반응 생성물(이하, 「제3 중간 반응 생성물 (C-5)」라고도 함)을 얻고, 또한 제3 중간 반응 생성물 (C-5)와 화학식 1vi으로 표시되는 원료 금속 치체 화합물을 반응시키는 것(이하, 이 반응 공정을 「제4차 반응 공정 (C-5)」라고도 함)에 의해, 특정 플루오렌 화합물을 제조하는 방법이다.

[제1차 반응 공정 (C-5)]

제1차 반응 공정 (C-5)에서 사용되는 원료 피리딘 화합물 (C-5)를 나타내는 화학식 4vii에 있어서, X¹¹은 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고, 원료 벤젠 화합물 (C)를 나타내는 화학식 4viii에서의 X¹²와 서로 상이한 것이다.

여기서, 화학식 4vii에서는 할로겐성 관능기로서, 특히 -Br기 또는 -I기가 바람직하고, 또한 봉소 유도체 관능기로서는, 특히 화학식 -B(OH)₂로 표시되는 보론산기가 바람직하다.

원료 피리딘 화합물 (C-5)의 바람직한 구체예로서는, 화학식 4vii에 있어서 m3이 0임과 동시에, X¹¹이 브롬 원자인 것을 들 수 있다.

제1차 반응 공정 (C-5)에 사용되는 원료 디 할로겐화물(C)로서는, 디브로모부탄이 바람직하다.

제1차 반응 공정 (C-5)는, 제4 제조 방법에 따른 제1차 반응 공정 (C-4)와 동일한 방법에 의해서 행할 수 있다.

[제2차 반응 공정 (C-5)]

제2차 반응 공정 (C-5)에서 사용되는 원료 벤젠 화합물 (C)를 나타내는 화학식 4viii에 있어서, X¹²는 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고, 상술한 바와 같이 화학식 4vii에서의 X¹¹과 서로 상이한 것이다.

여기서, 화학식 4viii에 있어서는 할로겐성 관능기로서, 특히 -Br기 또는 -I기가 바람직하고, 또한 봉소 유도체 관능기로서는 특히 화학식 -B(OH)₂로 표시되는 보론산기가 바람직하다.

원료 벤젠 화합물 (C)의 바람직한 구체예로서는, 화학식 4vii에 있어서 X¹²가 화학식 -B(OH)₂로 표시되는 보론산기이고, m4가 0인 것을 들 수 있다.

제2차 반응 공정 (C-5)는 스스끼법을 이용하는 것이며, 제2 제조 방법에 따른 제1차 반응 공정 (C-2)와 동일한 방법에 의해서 행할 수 있다.

[제3차 반응 공정 (C-5)]

제3차 반응 공정 (C-5)에서 사용되는 원료 플루오렌 화합물 (C-4)의 바람직한 구체예로서는, 화학식 4vi에서 X⁶ 및 X⁷이 각각 플루오렌 골격에서의 2번 및 7번 위치의 탄소 원자에 결합된 브롬 원자임과 동시에, n3 및 n4가 모두 0인 것을 들 수 있다.

제3차 반응 공정 (C-5)에서는 적절한 용매가 사용된다. 이러한 용매의 구체예로서는, 예를 들면 디메틸су폭시드(DMSO), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 이들 중에서 디메틸су폭시드를 사용하는 것이 바람직하다.

제3차 반응 공정 (C-5)는, 적절한 촉매의 존재하에 행하는 것이 바람직하고, 예를 들면 트리에틸벤질암모늄 클로라이드가 바람직하게 사용된다.

또한, 제3차 반응 공정 (C-5)는 알칼리성 용액 중에서 행하는 것이 바람직하고, 예를 들면 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화바륨 수용액이 바람직하게 사용되며, 특히 수산화나트륨 수용액이 바람직하게 사용된다.

제3차 반응 공정 (C-5)의 반응 조건으로서는, 예를 들면 반응 온도는 20 내지 100 °C, 바람직하게는 30 내지 60 °C이다.

또한, 반응 시간은 5 내지 70 시간, 바람직하게는 10 내지 50 시간이다.

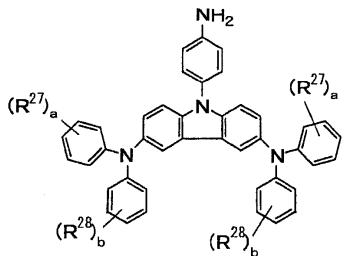
[제4차 반응 공정 (C-5)]

제4차 반응 공정 (C-5)는, 제1 제조 방법에 따른 제2차 반응 공정 (C-1)과 동일한 방법에 의해서 행할 수 있다.

이상, 특정 플루오렌 화합물의 제조 방법을 설명하였지만, 상기 특정 플루오렌 화합물은 상기 제조 방법에 의해 제조된 것으로 한정되지 않고, 다른 제조 방법에 의해 제조된 것일 수도 있다.

특정 방향족 화합물의 바람직한 구체예로서는, 4,4'-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란-2-일)페닐에테르, 4,4'-디브로모페닐에테르 등의 디페닐에테르 유도체, 9,9-디옥틸-2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란-2-일)플루오렌, 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌 등의 플루오렌 유도체, 하기 화학식 8로 표시되는 카르바졸 유도체 등을 들 수 있다.

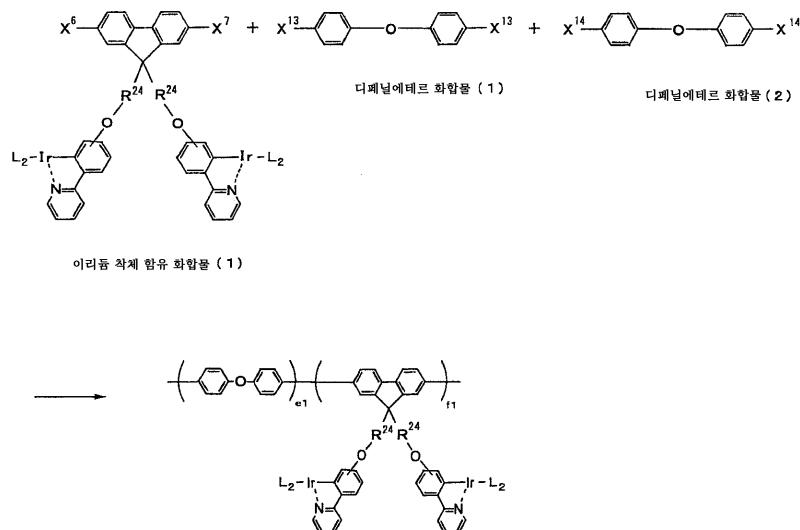
화학식 8



식 중, R²⁷ 및 R²⁸은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이다.

구체적으로, 상기 화학식 1e로 표시되는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 제조하기 위한 방법의 바람직한 예로서는, 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이, 특정 금속 착체 함유 화합물로서 화학식 4dd로 표시되는 특정 플루오렌 화합물(이하, 「이리듐 착체 함유 화합물 (1)」이라고도 함)과 특정 방향족 화합물로서 2개의 반응성 관능기를 갖는 디페닐에테르 화합물(이하, 「디페닐에테르 화합물 (1)」이라고도 함) 및 상기 디페닐에테르 화합물 (1)과 상이한 종류의 반응성 관능기를 갖는 디페닐에테르 화합물(이하, 「디페닐에테르 화합물 (2)」라고도 함)을 사용하여, 이들을 촉매인 팔라듐 화합물의 존재하에 반응시키는 방법을 들 수 있다.

반응식 1



식 중, X^6 , X^7 , X^{13} 및 X^{14} 는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, R^{24} 는 2가 유기기를 나타내며, L 은 유기 배위자를 나타내고, e_1 및 f_1 은 반복수이다.

용매로서는, 유기 용매와 알칼리 수용액이 조합된 혼합 용매가 사용된다.

유기 용매로서는, 예를 들면 디메톡시에탄, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르류, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소류, 메탄올, 에탄올, t-부틸 알코올 등의 알코올류 등을 들 수 있다.

이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

알칼리 수용액으로서는, 테트라에틸암모늄 수산화물 등의 아민류의 수용액, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물의 수용액, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염의 수용액을 들 수 있다.

용매의 바람직한 구체예로서는, 유기 용매로서의 톨루엔과 알칼리 수용액으로서의 탄산나트륨 수용액의 혼합 용매를 들 수 있다.

용매의 사용량은, 반응에 사용되는 화합물의 종류 등에 따라 다르지만, 통상 반응에 사용되는 화합물의 총 농도가 5 내지 30 질량%가 되는 비율인 것이 바람직하다.

촉매인 팔라듐 화합물로서는 팔라듐(O) 촉체, 팔라듐(II) 염을 사용할 수 있지만, 팔라듐(O) 촉체를 사용하는 것이 바람직하고, 이들 중에서 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(O)을 사용하는 것이 바람직하다.

이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

팔라듐 화합물의 사용량은, 통상 반응에 사용되는 화합물의 총 몰수에 대하여 0.1 내지 1.5 몰%인 것이 바람직하다.

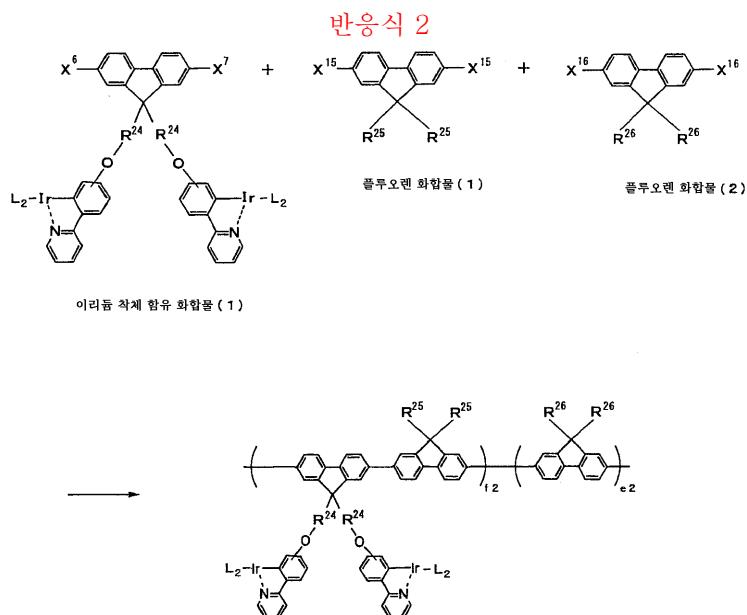
중합 처리에 있어서, 반응 온도는 20 내지 200 °C, 바람직하게는 50 내지 150 °C이다.

중합 처리에 의해 얻어진 반응 생성물에 대해서는, 그의 말단을 임의의 방향족 화합물로 치환하는 처리를 행하는 것이 바람직하고, 이에 따라 발광 효율 및 내구성이 우수한 인광 발광성 중합체가 얻어진다.

이상의 제조 방법에 있어서, 반응에 사용되는 이리듐 촉체 함유 화합물 (1)은, R^{24} 가 부틸렌기이고, X^6 및 X^7 이 브롬 원자이며, L 이 2좌 폐닐피리딘이고, 산소 원자가 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 것이며, 또한 디페닐에테르 화합물 (1)은, X^{13} 이 $-B(\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})$ 기인 것이고, 디페닐에테르 화합물 (2)는, X^{14} 가 브롬 원자인 것이 바람직하다.

이 경우에 있어서는, 반응에 사용되는 이리듐 착체 함유 화합물(1), 디페닐에테르 화합물(1) 및 디페닐에테르 화합물(2)의 비율을 조정함으로써, 얻어지는 인광 발광성 중합체에서의 특정 구조 단위의 비율을 조정할 수 있지만, 반응계 중의 할로겐성 관능기와 봉소 유도체 관능기의 존재비를 1:1로 할 필요가 있다.

또한, 상기 화학식 1f로 표시되는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 제조하기 위한 바람직한 예로서는, 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이, 특정 금속 착체 함유 화합물로서 이리듐 착체 함유 화합물(1)을, 특정 방향족 화합물로서 2개의 반응성 관능기를 갖는 플루오렌 화합물(이하, 「플루오렌 화합물(1)」이라고도 함) 및 상기 플루오렌 화합물(1)과 다른 종류의 반응성 관능기를 갖는 플루오렌 화합물(이하, 「플루오렌 화합물(2)」라고도 함)을 사용하여, 이들을 촉매인 팔라듐 화합물의 존재하에 반응시키는 방법을 들 수 있다.



식 중, X^6 , X^7 , X^{15} 및 X^{16} 은 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, R^{24} 는 2가 유기기를 나타내며, R^{25} 및 R^{26} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내며, f2 및 e2는 반복수이다.

용매 및 촉매인 팔라듐 화합물로서는, 화학식 1e로 표시되는 인광 발광성 중합체를 얻기 위한 반응 공정에 사용되는 것을 사용할 수 있으며, 그의 사용량으로서는, 화학식 1e로 표시되는 인광 발광성 중합체를 얻기 위한 반응 공정에 사용되는 사용량을 이용할 수 있다.

또한, 중합 처리에 있어서, 반응 온도로서는, 화학식 1e로 표시되는 인광 발광성 중합체를 얻기 위한 반응 공정에 사용되는 반응 온도를 사용할 수 있다.

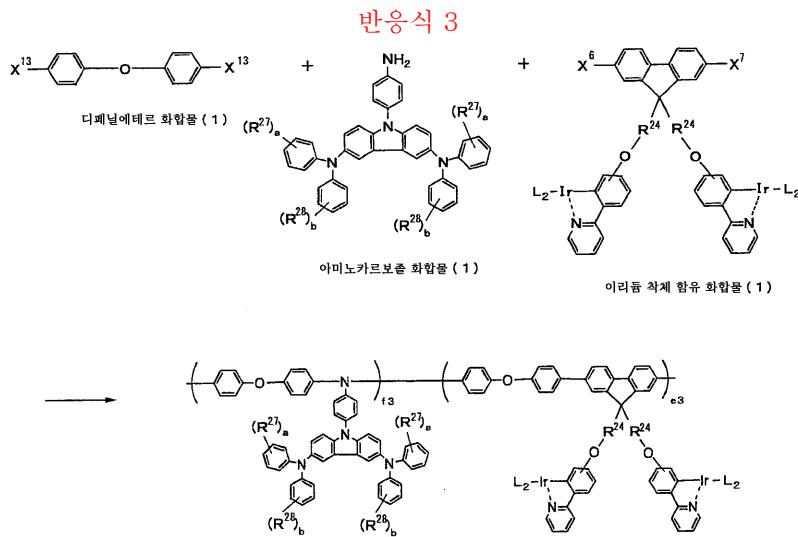
중합 처리에 의해 얻어진 반응 생성물에 대해서는, 그의 말단을 임의의 방향족 화합물로 치환하는 처리를 행하는 것이 바람직하고, 이에 따라 발광 효율 및 내구성이 우수한 인광 발광성 중합체가 얻어진다.

이상의 제조 방법에 있어서, 반응에 사용되는 이리듐 착체 함유 화합물(1)은, R^{24} 가 부틸렌기이고, X^6 및 X^7 이 브롬 원자이며, L이 2좌 폐닐피리딘이고, 산소 원자가 벤젠환의 4번 위치에 결합되어 있는 것이며, 또한 플루오렌 화합물(1)은, R^{25} 가 옥틸기이고, X^{15} 가 $-B(OC_2H_4O)$ 기인 것이며, 플루오렌 화합물(2)은, R^{26} 이 옥틸기이고, X^{16} 이 브롬 원자인 것이 바람직하다.

이 경우에 있어서는, 반응에 사용되는 이리듐 착체 함유 화합물(1), 플루오렌 화합물(1) 및 플루오렌 화합물(2)의 비율을 조정함으로써, 얻어지는 인광 발광성 중합체에 있어서의 특정 구조 단위의 비율을 조정할 수 있지만, 반응계 중의 할로겐성 관능기와 봉소 유도체 관능기의 존재비를 1:1로 할 필요가 있다.

또한, 화학식 1g로 표시되는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 제조하기 위한 바람직한 예로서는, 하기 반응식 3에 나타낸 바와 같이, 특정 금속 캐체 함유 화합물로서의 이리듐 캐체 함유 화합물(1), 특정 방향족 화합물로서의 디페닐에테르 화합물(1), 및 아미노카르바졸 화합물(이하, 「아미노카르바졸 화합물(1)」이라고도 함)을 사용하여, 이들을 촉매인 팔라듐 화합물 및 염기의 존재하에 반응시키는 방법을 들 수 있다.

여기서, 상기 반응 공정에 있어서는, 이리듐 캐체 함유 화합물(1)에서의 반응성 관능기는 할로겐기로 한정된다.



식 중, X^6 , X^7 및 X^{13} 은 반응성 관능기를 나타내고, R^{24} 는 2가 유기기를 나타내며, R^{27} 및 R^{28} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, L 은 유기 배위자를 나타내며, $e3$ 및 $f3$ 은 반복수이고, a 및 b 는 0 내지 5의 정수이다.

이 반응 공정에 사용되는 용매로서는, 예를 들면 벤젠, 툴루엔, 크실렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소 용매, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 에테르 용매, 아세토니트릴, 디메틸포름아미드, 디메틸су 폴리시드 등을 들 수 있다.

이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

용매의 바람직한 구체예로서는 방향족 탄화수소 용매를 들 수 있다.

용매의 사용량은, 반응에 사용되는 화합물의 종류 등에 따라 다르지만, 통상 반응에 사용되는 화합물의 총 농도가 5 내지 30 질량%가 되는 비율이 바람직하다.

촉매인 팔라듐 화합물로서는, 팔라듐(O) 캐체, 팔라듐(II) 염을 사용할 수 있지만, 팔라듐(O) 캐체를 사용하는 것이 바람직하고, 이들 중에서 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(O)을 사용하는 것이 바람직하다.

이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

팔라듐 촉매의 사용량은, 통상 반응에 사용되는 화합물의 총 몰수에 대하여 0.1 내지 10 몰%인 것이 바람직하다.

또한, 촉매로서는 팔라듐 화합물과 함께 포스핀을 병용하는 것이 바람직하다.

이러한 포스핀으로서는, 예를 들면 디페닐포스피노페로센, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸(BINAP), 트리페닐 포스핀, 트리시클로헥실포스핀, 트리-tert-부틸포스핀 등을 사용할 수 있다.

촉매로서 팔라듐 화합물 및 포스핀을 병용하는 경우에는, 각각 별도로 반응계에 첨가할 수도 있지만, 미리 팔라듐 화합물 및 포스핀의 캐체를 제조하여 이것을 반응계에 첨가할 수도 있다.

촉매로서 팔라듐 화합물 및 포스핀을 병용하는 경우에 있어서, 포스핀의 사용량은 팔라듐 화합물 1 몰에 대하여 0.01 내지 10000 몰의 범위일 수 있고, 특히 포스핀이 고가이기 때문에 경제성을 고려하면 팔라듐 화합물 1 몰에 대하여 0.1 내지 10 몰의 범위이다.

염기로서는, 예를 들면 t-부톡시나트륨, 나트륨 메톡시드, 칼륨 메톡시드, 나트륨 에톡시드, 칼륨 에톡시드 등을 사용할 수 있다.

이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

염기의 사용량은, 반응계 중의 할로겐 1 몰에 대하여 1 내지 5 몰당량인 것이 바람직하다.

중합 처리에 있어서, 반응 온도는 20 내지 250 °C인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 내지 150 °C이다.

중합 처리에 의해 얻어진 반응 생성물에 대해서는, 그의 말단을 임의의 방향족 화합물로 치환하는 처리를 행하는 것이 바람직하고, 이에 따라 발광 효율 및 내구성이 우수한 인광 발광성 중합체가 얻어진다.

이상의 제조 방법에 있어서, 반응에 사용되는 아리듐 착체 함유 화합물 (1)은 R¹이 에틸렌기이고, X⁶ 및 X⁷이 브롬 원자이며, L이 2좌 폐닐페리딘이고, 산소 원자가 벤젠환의 4번 위치에 결합된 것이며, 또한 디페닐에테르 화합물 (1)은 X¹³이 브롬 원자인 것이고, 아미노카르바졸 화합물 (1)은 a가 0이고, b가 1이며, R²⁸이 벤젠환의 5번 위치의 탄소 원자에 결합된 메틸기인 것이 바람직하다.

이상과 같은 본 발명의 인광 발광성 중합체는 단독으로 유기 EL 소자의 발광층을 형성하는 재료로서 사용할 수 있다.

본 발명의 인광 발광성 중합체를 단독으로 유기 EL 소자의 발광층을 형성하는 재료로서 사용하는 경우에는, 필요에 따라 전자 수송성 저분자 화합물 등의 임의의 첨가물을 첨가할 수 있다.

전자 수송성 저분자 화합물로서는, 트리스(8-히드록시퀴놀리노)알루미늄(Alq3)과 같은 금속 착체, 2-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD)과 같은 옥사디아졸 화합물, 1-페닐-2-비페닐-5-tert-부틸페닐-1,3,4-트리아졸(TAZ)과 같은 트리아졸 화합물을 들 수 있고, 특히 2-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸(PBD)과 같은 옥사디아졸 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

전자 수송성 저분자 화합물의 함유 비율은, 인광 발광성 중합체 100 질량부에 대하여 10 내지 40 질량부인 것이 바람직하다.

본 발명의 인광 발광성 중합체는, 통상 적절한 유기 용매에 용해시킴으로써 발광층 형성용 중합체액으로서 사용된다. 이 중합체 용액은 발광층을 형성하는 기재의 표면에 도포하고, 얻어진 도포막에 대하여 유기 용매를 제거하는 처리를 행함으로써, 유기 EL 소자에 있어서의 발광층을 형성할 수 있다.

발광층 형성용 중합체 액체를 제조하기 위한 유기 용매로서는, 사용되는 본 발명의 인광 발광성 중합체를 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않고, 그의 구체예로서는, 클로로포름, 클로로벤젠, 테트라클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드계 용매, 시클로헥사논, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜 메틸에테르 아세테이트, 에틸에톡시프로피오네이트, 메틸아밀케톤 등을 들 수 있다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

이들 중에서, 균일한 두께를 갖는 박막이 얻어진다는 점에서, 적당한 증발 속도를 갖는 것, 구체적으로는 비점이 70 내지 200 °C 정도인 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

유기 용매의 사용 비율은, 인광 발광성 중합체의 종류에 따라 다르지만, 통상, 인광 발광성 중합체의 농도가 0.5 내지 10 질량%가 되는 비율이다.

또한, 중합체 용액을 도포하는 수단으로서는, 예를 들면 스판 코팅법, 침지 법, 롤 코팅법, 잉크젯법, 인쇄법 등을 사용할 수 있다.

형성되는 발광층의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 10 내지 200 nm, 바람직하게는 30 내지 100 nm의 범위에서 선택된다.

이러한 인광 발광성 중합체에 따르면, 높은 발광 휘도가 얻어지는 발광층을 잉크젯법 등의 습식법에 의해 용이하게 형성할 수 있고, 결국 높은 발광 휘도의 유기 EL 소자가 얻어진다.

<유기 EL 소자>

도 1은 본 발명의 유기 EL 소자의 구성의 일례를 나타내는 설명용 단면도이다.

이 예의 유기 EL 소자는, 투명 기판(1) 위에 정공을 공급하는 전극인 양극(2)가 예를 들면 투명 도전막으로 설치되고, 이 양극(2) 위에 정공 주입 수송층(3)이 설치되며, 이 정공 주입 수송층(3) 위에 발광층(4)가 설치되고, 이 발광층(4) 위에 정공 차단층(8)이 설치되며, 이 정공 차단층(8) 위에 전자 주입층(5)가 설치되고, 이 전자 주입층(5) 위에 전자를 공급하는 전극인 음극(6)이 설치된다. 또한, 양극(2) 및 음극(6)은 직류 전원(7)에 전기적으로 접속된다.

이 유기 EL 소자에 있어서, 투명 기판(1)로서는 유리 기판, 투명성 수지 기판 또는 석영 유리 기판 등을 사용할 수 있다.

양극(2)를 구성하는 재료로서는, 바람직하게는 일함수가 큰, 예를 들면 4 eV 이상인 투명성 재료가 사용된다. 여기서, 일함수란 고체로부터 진공 중에 전자를 방출시키는 데 필요한 최소한의 일의 크기를 의미한다. 양극(2)로서는, 예를 들면 ITO(산화인듐주석)막, 산화주석(SnO_2)막, 산화구리(CuO)막, 산화아연(ZnO)막 등을 사용할 수 있다.

정공 주입 수송층(3)은 정공을 효율적으로 발광층(4)에 공급하기 위해서 설치된 것이며, 양극(2)으로부터 정공(홀)을 수취하여 발광층(4)에 수송하는 기능을 갖는다. 이 정공 주입 수송층(3)을 구성하는 재료로서는, 예를 들면 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리스티렌 술포네이트 등의 전하 주입 수송 재료를 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 정공 주입 수송층(3)의 두께는, 예를 들면 10 내지 200 nm이다.

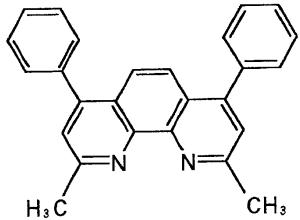
발광층(4)은 전자와 정공을 결합시켜 그의 결합 에너지를 빛으로서 방사하는 기능을 가지며, 이 발광층(4)는 상기 인광 발광성 중합체에 의해 형성된다. 발광층(4)의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 통상 5 내지 200 nm의 범위에서 선택된다.

정공 차단층(8)은, 정공 주입 수송층(3)을 통해 발광층(4)에 공급된 정공이 전자 주입층(5)에 침입하는 것을 억제하고, 발광층(4)에 있어서의 정공과 전자의 재결합을 촉진시켜 발광 효율을 향상시키는 기능을 갖는다.

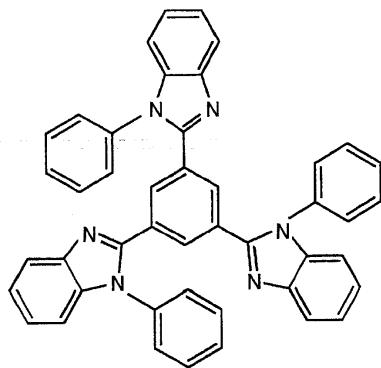
이 정공 차단층(8)을 구성하는 재료로서는, 예를 들면 하기 화학식 a로 표시되는 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(바소쿠프로인: BCP), 하기 화학식 b로 표시되는 1,3,5-트리(페닐-2-벤조이미다졸릴)벤젠(TPBI) 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

또한, 정공 차단층(8)의 두께는, 예를 들면 10 내지 30 nm이다.

<화학식 a>



<화학식 b>



전자 주입층 (5)는 음극(6)으로부터 수취한 전자를 정공 차단층 (8)을 통해 발광층 (4)까지 수송하는 기능을 갖는다. 이 전자 주입층 (5)를 구성하는 재료로서는, 바소페난트롤린계 재료와 세슘의 공증착계(BPC)를 사용하는 것이 바람직하고, 기타 재료로서는, 알칼리 금속 및 그의 화합물 (예를 들면 불화리튬, 산화리튬), 알칼리 토류 금속 및 그의 화합물 (예를 들면 불화마그네슘, 불화스트론튬) 등을 사용할 수 있다. 이 전자 주입층 (5)의 두께는, 예를 들면 0.1 내지 100 nm이다.

음극(6)을 구성하는 재료로서는, 일함수가 작은, 예를 들면 4 eV 이하인 것이 사용된다. 음극(6)의 구체예로서는, 알루미늄, 칼슘, 마그네슘, 인듐 등을 포함하는 금속막, 또는 이들 금속의 합금막 등을 사용할 수 있다.

음극(6)의 두께는 재료의 종류에 따라 다르지만, 통상 10 내지 1000 nm, 바람직하게는 50 내지 200 nm이다.

본 발명에 있어서, 상기 유기 EL 소자는, 예를 들면 하기와 같이 제조된다.

우선, 투명 기판 (1) 위에 양극 (2)를 형성한다.

양극 (2)를 형성하는 방법으로서는 진공 증착법 또는 스퍼터링법 등을 이용할 수 있다. 또한, 유리 기판 등의 투명 기판의 표면에, 예를 들면 ITO막 등의 투명 도전막이 형성된 시판되는 재료를 사용할 수도 있다.

이와 같이 하여 형성된 양극 (2) 위에 정공 주입 수송층 (3)을 형성한다.

정공 주입 수송층 (3)을 형성하는 방법으로서는, 구체적으로 전하 주입 수송 재료를 적절한 용매에 용해시킴으로써 정공 주입 수송층 형성액을 제조하고, 이 정공 주입 수송층 형성액을 양극 (2)의 표면에 도포하고, 얄어진 도포막에 대하여 용매를 제거하는 처리를 행함으로써 정공 주입 수송층 (3)을 형성하는 방법을 사용할 수 있다.

이어서, 본 발명의 인광 발광성 중합체를 함유하는 중합체 용액을 발광층 형성액으로서 사용하여, 이 발광층 형성액을 정공 주입 수송층 (3) 위에 도포하고, 얄어진 도포막을 열 처리함으로써 발광층 (4)를 형성한다.

발광층 형성액을 도포하는 방법으로서는, 스펀 코팅법, 침지법, 잉크젯법, 인쇄법 등을 이용할 수 있다.

또한, 이와 같이 하여 형성된 발광층 (4) 위에 정공 차단층 (8)을 형성함과 동시에, 이 정공 차단층 (8) 위에 전자 주입층 (5)를 형성하고, 이 전자 주입층 (5) 위에 음극(6)을 형성함으로써, 도 1에 나타낸 구성을 갖는 유기 EL 소자가 얻어진다.

이상에서 정공 차단층 (8), 전자 주입층 (5) 및 음극(6)을 형성하는 방법으로서는, 진공 증착법 등의 건식법을 이용할 수 있다.

상기 유기 EL 소자에 있어서는, 직류 전원 (7)에 의해 양극 (2)와 음극(6) 사이에 직류 전압이 인가되면 발광층 (4)가 발광하고, 이 빛은 정공 주입 수송층 (3), 양극 (2) 및 투명 기판 (1)을 통해 외부로 방사된다.

이러한 구성의 유기 EL 소자에 따르면, 발광층 (4)가 상기 인광 발광성 중합체에 의해 형성되기 때문에, 높은 발광 휘도가 얻어진다.

또한, 정공 차단층(8)이 배치됨으로써, 양극(2)으로부터의 정공과 음극(6)으로부터의 전자와의 발광층(4)에서의 결합에 의해 고효율이 실현되며, 그 결과, 높은 발광 휘도 및 발광 효율이 얻어진다.

<실시예>

이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명하지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1>

실시예 1에 있어서는, 특정 카르바졸 화합물을 제조하였다.

(원료 카르바졸 화합물 (A)의 합성)

3,6-디브로모카르바졸 3.3 g(20 mmol) 및 탄산칼륨 2.8 g(20 mmol)을 디메틸су폴시드 50 mL에 용해시킨 계를 50 °C로 가열하여 30 분간 교반하였다. 그 후, 상기 계에 디브로모부탄 12 mL(100 mmol)를 적가하고, 그 후 24 시간 교반하였다. 이어서, 얻어진 반응 슬러리에 아세트산에틸을 첨가함과 동시에, 상기 슬러리를 물 및 포화 식염수로 세정하였다. 그 후, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 원료 카르바졸 화합물 (A)로서, 구조식 2로 표시되는 N-브로모부틸 디브로모카르바졸(이하, 「원료 카르바졸 화합물 (1)」이라고도 함) 6.9 g(15 mmol)을 얻었다.

(원료 피리딘 화합물 (A)의 합성)

브로모테트라히드로페리닐옥시벤젠 10 g(38.9 mmol)을 테트라히드로푸란 80 mL에 용해시킨 계를 아세톤-드라이아이스 조를 이용하여 -78 °C로 냉각시킨 후, 상기 계에 n-부틸리튬(1.6 M 헥산 용액) 26 mL를 적가하고, 그 후 2 시간 교반하였다. 이어서, 트리메톡시보란 5 mL(44.6 mmol)를 적가한 후, 아세톤-드라이아이스조를 제거하여 계를 실온까지 승온시키고, 그 후 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액을 물로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류시킴으로써 중간 반응 생성물 (1) 6.9 g(28 mmol)을 얻었다.

얻어진 중간 반응 생성물 (1) 6.9 g(28 mmol), 2-브로모피리딘 3.9 mL(40 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(O) 2.3 g(2.16 mmol)을 툴루엔 160 mL 및 2 N 탄산나트륨 수용액 80 mL의 혼합 용매에 용해시킨 계를 110 °C로 가열하여 30 시간 교반하였다. 그 후, 상기 계를 툴루엔으로 추출 처리하고, 얻어진 툴루엔 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 중간 반응 생성물 (2) 5.1 g(20 mmol)을 얻었다.

얻어진 중간 반응 생성물 (2) 5.1 g(20 mmol)을 75 % 에탄올 수용액 50 mL에 용해시키고, 진한 염산 1 mL를 첨가한 계를 6 시간 가열 환류시키고, 그 후 에탄올을 감압 증류하였다. 얻어진 반응 용액을 에테르 및 수산화칼륨 수용액으로 추출 처리하고, 유기층을 제거하였다. 이어서, 얻어진 수층의 계를 염산을 첨가하여 산성화한 후, 에테르으로 추출 처리하여 유기층을 제거하였다. 얻어진 수층의 계를 탄산나트륨 수용액을 첨가하여 중성화한 후, 클로로포름으로 추출 처리하였다. 얻어진 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류시킴으로써, 원료 피리딘 화합물 (A)로서 상기 구조식 3으로 표시되는 폐놀피리딘(이하, 「원료 피리딘 화합물 (1)」이라고도 함) 3.2 g(18.7 mmol)을 얻었다.

(제1차 반응 공정 (A))

상술한 바와 같이 하여 얻어진 원료 카르바졸 화합물 (1) 4.6 g(10 mmol) 및 원료 피리딘 화합물 (1) 1.7 g(10 mmol)과 탄산칼륨 6.9 g(50 mmol)을 디메틸су폴시드 100 mL에 용해시킨 계를 80 °C로 가열하여 12 시간 교반하였다. 그 후, 상기 계를 클로로포름으로 추출 처리하고, 얻어진 클로로포름 용액을 물 및 포화 식염수로 세정하였다. 그 후, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 상기 구조식 4로 표시되는 중간 반응 생성물 (A)(이하, 「중간 반응 생성물 (3)」이라고도 함) 3.0 g(5.45 mmol)을 얻었다.

(제2차 반응 공정 (A))

중간 반응 생성물 (3) 1.1 g(2 mmol) 및 구조식 5로 표시되는 비스(2-페닐피리딘)이리듐 아세틸아세토네이트 1.3 g(2.2 mmol)을 글리세린 5 mL에 용해시킨 계를 200 °C로 가열하여 3 시간 교반하였다. 그 후, 실온으로 냉각시킨 상기 계를 클로로포름으로 추출 처리하고, 얻어진 클로로포름 용액을 포화 식염수로 세정하였다. 그 후, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 감압 증류로 용매를 제거하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 최종 반응 생성물 1.0 g을 얻었다.

얻어진 최종 반응 생성물의 화학 구조를 비행 시간형 질량 분석법에 의해 분석한 결과, 상기 최종 반응 생성물은, 구조식 1로 표시되는 특정 카르바졸 화합물인 것이 확인되었다.

<실시예 2>

실시예 2에 있어서는, 제1 스피로플루오렌 화합물을 제조하였다.

(원료 피리딘 화합물 (B-1)의 합성)

2-브로모피리딘 24.5 g(155 mmol)을 탈수 디에틸에테르 400 mL에 용해시킨 계를 아세톤-드라이아이스조를 이용하여 -78 °C로 냉각시킨 후, 상기 계에 n-부틸리튬(1.6 M 헥산 용액) 97 mL를 적가하고, 그 후 30 분간 교반하였다. 이어서, 트리메톡시보란 32.2 g(310 mmol)을 적가한 후, 상기 계를 아세톤-드라이아이스조로부터 제거하여 실온까지 승온시키고, 그 후 24 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액을 물로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류시킴으로써 중간 반응 생성물 (4)를 얻었다.

얻어진 중간 반응 생성물 (4) 전량(155 mmol), 디브로모벤젠 146.3 g(620 mmol) 및 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐 5 g(4.3 mmol)을 톨루엔 600 mL 및 2 N 탄산나트륨 수용액 300 mL의 혼합 용매에 용해시킨 계를 90 °C로 가열하여, 30 시간 교반하였다. 또한, 원료의 소비를 확인한 후, 1 N 염산을 적가하여 반응을 종료하였다. 그 후, 상기 계를 톤루엔으로 추출 처리하고, 얻어진 톤루엔 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 브로모페닐피리딘 25 g(107 mmol)을 얻었다.

얻어진 브로모페닐피리딘 7.0 g(30 mmol), 3,4-디메톡시페닐보론산 8.8 g(35 mmol) 및 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(O) 1.0 g(0.9 mmol)을 톤루엔 100 mL 및 2 N 탄산나트륨 수용액 50 mL의 혼합 용매에 용해시킨 계를 110 °C로 가열하여, 24 시간 교반하였다. 그 후, 상기 계를 실온까지 냉각시키고, 톤루엔 및 물으로 추출 처리하고, 얻어진 톤루엔 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하고, 얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 중간 반응 생성물 (5) 5.7 g을 얻었다.

중간 반응 생성물 (5) 5.0 g(17.1 mmol) 및 염화철(III) 0.5 g(3 mmol)을 클로로포름 50 mL에 용해시킨 계에, 실온에서 브롬 0.9 mL(18 mmol)를 적가하고, 그 후 6 시간 교반하였다. 이어서, 상기 계에 티오황산나트륨 수용액을 적가하고, 상기 계를 클로로포름 및 물으로 추출 처리하였다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 물로 3회 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 원료 피리딘 화합물 (B-1)로서, 구조식 7로 표시되는 피리딘 화합물(이하, 「원료 피리딘 화합물 (2)」라고도 함) 4.8 g(13 mmol)을 얻었다.

(제1차 반응 공정 (B-1))

전반응 처리

마그네슘 1.8 g(68.6 mmol)을 에테르 20 mL에 침지하고, 미량의 디브로모에탄을 첨가하여 그리냐르 반응을 개시하였다. 또한, 상기 그리냐르 반응을 도중에 중단되지 않도록 적절하게 가열 총(heat gun)으로 가열하면서, 이 계에, 원료 피리딘 화합물 (2) 4.5 g(12 mmol)을 에테르 70 mL에 용해시켜 얻어진 용액을 적가하였다. 그 후, 상기 계를 3 시간 가열 환류하여, 그리냐르 반응 용액을 숙성시켰다.

이어서, 질소 분위기하에 구조식 8로 표시되는 2,7-디브로모플루오레논 3.4 g(10 mmol)을 에테르 50 mL에 용해시켜 얻어진 용액에, 실온으로 냉각시킨 그리나르 반응 용액을 캐뉼레이션(cannulation)에 의해 적가하고, 8 시간 가열 환류시킨 후, 상기 그리나르 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 염화암모늄 수용액을 첨가하여 30 분간 교반하였다. 그 후, 얻어진 반응 용액으로부터 유기층을 추출하고, 이 유기층을 물, 포화 식염수의 순서로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하여 고체상의 중간 반응 생성물 (6)을 얻었다.

후반응 처리

얻어진 중간 반응 생성물 (6) 전량을 아세트산 200 mL에 용해시킨 계에, 진한 염산 1 mL를 첨가하여 4 시간 가열 환류하였다. 얻어진 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 이에 의해 석출된 결정을 여과하였다. 그 후, 결정을 헥산 중에서 12 시간 교반함으로써 불순물을 용출시키고, 구조식 9로 표시되는 중간 반응 생성물 (B-1)(이하, 「중간 반응 생성물 (7)」이라고도 함) 2.7 g(4.4 mmol)을 얻었다.

(제2차 반응 공정 (B-1))

중간 반응 생성물 (7) 2.0 g(3.3 mmol) 및 비스(2-페닐파리딘)이리듐 아세틸아세토네이트 2.1 g(3.5 mmol)을 글리세린 10 mL에 용해시킨 계를 200 °C로 가열하여 3 시간 교반하였다. 그 후, 실온으로 냉각시킨 상기 계에 클로로포름을 첨가하고, 얻어진 클로로포름 용액을 포화 식염수로 세정하였다. 이어서, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 최종 반응 생성물 1.6 g을 얻었다.

얻어진 최종 반응 생성물의 화학 구조를 비행 시간형 질량 분석법에 의해 분석한 결과, 상기 최종 반응 생성물은 구조식 6으로 표시되는 제1 스피로플루오렌 화합물인 것이 확인되었다.

<실시예 3>

실시예 3에 있어서는, 제2 스피로플루오렌 화합물을 제조하였다.

(원료 피리딘 화합물 (B-2)의 합성)

2-브로모파리딘 15.4 g(100 mmol), 3,4-디메톡시페닐보론산 27.6 g(110 mmol) 및 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(O) 5.0 g(4.3 mmol)을 톨루엔 600 mL 및 2 N 탄산나트륨 수용액 300 mL의 혼합 용매에 용해시킨 계를 110 °C로 가열하고, 그 후 24 시간 교반하였다. 이어서, 상기 계를 톨루엔으로 추출 처리하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 전개 용매로서 클로로포름을 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 중간 반응 생성물 (8) 14.9 g(69 mmol)을 얻었다.

중간 반응 생성물 (8) 14.0 g(61 mmol) 및 염화철(III) 1.0 g(6 mmol)을 클로로포름 150 mL에 용해시킨 계에, 실온에서 브롬 3.6 mL(70 mmol)를 적가하여 6 시간 교반하였다. 그 후, 상기 계에 티오황산나트륨 수용액을 적가하고, 상기 계를 클로로포름으로 추출 처리하였다. 이어서, 얻어진 반응 용액을 물로 3회 분액(分液) 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 원료 피리딘 화합물 (B-2)로서, 구조식 11로 표시되는 피리딘 화합물(이하, 「원료 피리딘 화합물 (3)」이라고도 함) 13.5 g(46 mmol)을 얻었다.

(제1차 반응 공정 (B-2))

전반응 처리

마그네슘 1.2 g(50 mmol)을 에테르 50 mL에 침지하고, 미량의 디브로모에탄을 첨가하여 그리나르 반응을 개시하였다. 또한, 상기 그리나르 반응을 도중에 중단되지 않도록 적절하게 가열 총으로 가열하면서, 이 계에, 원료 피리딘 화합물 (3) 12.3 g(40 mmol)을 에테르 50 mL에 용해시켜 얻은 용액을 적가하였다. 그 후, 상기 계를 3 시간 가열 환류하여, 그리나르 반응 용액을 숙성시켰다.

이어서, 질소 분위기하에 구조식 8로 표시되는 2,7-디브로모플루오레논 12.8 g(38 mmol)을 에테르 100 mL에 용해시켜 얻은 용액에, 실온으로 냉각시킨 그리냐르 반응 용액을 캐뉼레이션에 의해 적가하고, 8 시간 가열 환류시킨 후, 상기 그리냐르 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 염화암모늄 수용액을 첨가하여 30 분간 교반하였다. 그 후, 얻어진 반응 용액으로 부터 유기층을 추출하고, 이 유기층을 물, 포화 식염수의 순서로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하여 고체상의 중간 반응 생성물 (9)를 얻었다.

후반응 처리

얻어진 중간 반응 생성물 (9) 전량을 아세트산 200 mL에 용해시킨 계에, 진한 염산 3 mL를 첨가하여 4 시간 가열 환류하였다. 얻어진 반응 용액을 실온으로 냉각시키고, 이에 의해 석출된 결정을 여과하였다. 그 후, 결정을 헥산 중에서 12 시간 교반함으로써 불순물을 용출시켜 구조식 12로 표시되는 중간 반응 생성물 (B-2)(이하, 「중간 반응 생성물 (10)」이라고도 함) 8.6 g(16 mmol)을 얻었다.

(제2차 반응 공정 (B-2))

중간 반응 생성물 (10) 0.6 g(1 mmol) 및 비스(2-페닐피리딘)이리듐 아세틸아세토네이트 0.7 g(1.1 mmol)을 글리세린 3 mL에 용해시킨 계를 200 °C로 가열하여 3 시간 교반하였다. 그 후, 실온으로 냉각시킨 상기 계에 클로로포름을 첨가하여, 얻어진 클로로포름 용액을 포화 식염수로 세정하였다. 이어서, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 최종 반응 생성물 0.5 g을 얻었다.

얻어진 최종 반응 생성물의 화학 구조를 비행 시간형 질량 분석법에 의해 분석한 결과, 상기 최종 반응 생성물은, 구조식 10으로 표시되는 제2 스피로플루오렌 화합물인 것이 확인되었다.

<실시예 4>

실시예 4에 있어서는, 제1 제조 방법에 의해 특정 플루오렌 화합물을 제조하였다.

(원료 피리딘 화합물 (C-1)의 합성)

2-브로모피리딘 24.5 g(155 mmol)을 탈수 디에틸에테르 400 mL에 용해시킨 계를 아세톤-드라이아이스조를 이용하여 -78 °C로 냉각시킨 후, 상기 계에 n-부틸리튬(1.6 M 헥산 용액) 97 mL를 적가하고, 그 후 30 분간 교반하였다. 이어서, 트리메톡시보란 32.2 g(310 mmol)을 적가한 후, 상기 계를 아세톤-드라이아이스조로부터 제거하여 실온까지 승온시키고, 그 후 24 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액을 물로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류시킴으로써 중간 반응 생성물 (11)을 얻었다.

상기에서 얻어진 중간 반응 생성물 (11) 전량(155 mmol), 디브로모벤젠 146.3 g(620 mmol) 및 테트라카스(트리페닐포스핀팔라듐) 5 g(4.3 mmol)을 톨루엔 600 mL 및 2 N 탄산나트륨 수용액 300 mL의 혼합 용매에 첨가한 계를 90 °C로 가열하여 30 시간 교반하였다. 또한, 원료의 소비를 확인한 후, 1 N 염산을 적가하여 반응을 종료시켰다. 그 후, 상기 계를 톨루엔으로 추출 처리하고, 얻어진 톤루엔 용액을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써, 원료 피리딘 화합물 (C-1)로서, 브로모페닐피리딘(이하, 「원료 피리딘 화합물 (4)」라고도 함) 25 g(107 mmol)을 얻었다.

(제1차 반응 공정 (C-1))

전반응 처리

얻어진 원료 피리딘 화합물 (4) 20 g(85.4 mmol)을 테트라히드로푸란 150 mL에 용해시킨 계를 아세톤-드라이아이스조를 이용하여 -78 °C로 냉각시킨 후, 상기 계에 n-부틸리튬(1.6 M 헥산 용액) 53.3 mL를 적가하고, 그 후 60 분간 교반하였다. 이어서, 원료 디페닐 화합물 (C)로서 4,4'-디브로모비페닐 카르복실에톡시드 메틸에스테르(문헌 [JACS, 1956, 78,

3196] 참조) 15.5 g(42 mmol)을 테트라히드로푸란 40 mL에 용해시킨 용액을 적가한 후, 상기 계를 아세톤-드라이아이스 조로부터 제거하여 실온까지 승온시키고, 그 후 24 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액을 물로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류시킴으로써 중간 반응 생성물 (12)를 얻었다.

후반응 처리

전반응 처리에서 얻어진 중간 반응 생성물 (12)를 황산 4 mL를 첨가한 아세트산 200 mL와 혼합하고, 백색 침전물이 생성될 때까지 가열 환류하였다.

얻어진 침전물을 필터에 의해 여과하고, 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 중간 반응 생성물 (C-1)(이하, 「중간 반응 생성물 (13)」이라고도 함) 20 g을 얻었다.

(제2차 반응 공정 (C-1))

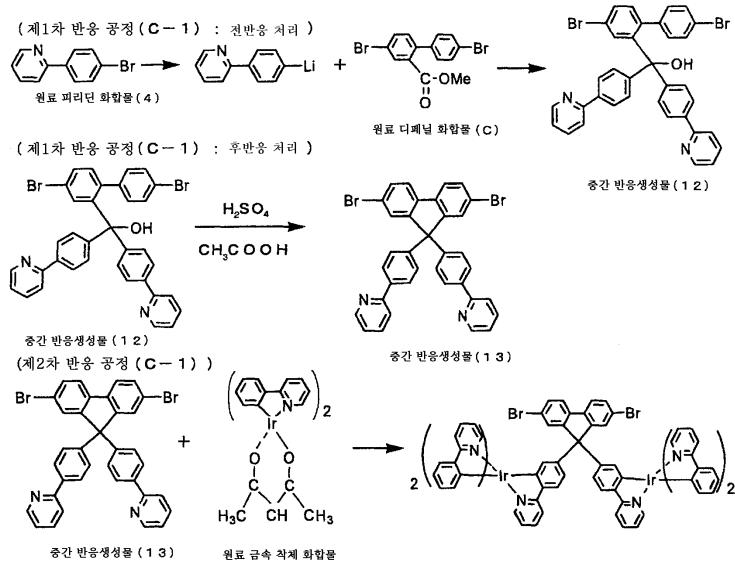
중간 반응 생성물 (13) 2.0 g(3 mmol) 및 원료 금속 칙체 화합물로서 비스(2-페닐파리딘)이리듐 아세틸아세토네이트 3.7 g(6.2 mmol)을 글리세린 50 mL에 용해시킨 계를 200 °C로 가열하여 3 시간 교반하였다. 그 후, 실온으로 냉각시킨 상기 계에 클로로포름을 첨가하여, 얻어진 클로로포름 용액을 포화 식염수로 세정하였다. 이어서, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 최종 반응 생성물 2.5 g을 얻었다.

얻어진 최종 반응 생성물을 비행 시간형 질량 분석법에 의해 분석한 결과, 상기 최종 반응 생성물은, 구조식 13으로 표시되는 특정 플루오렌 화합물인 것이 확인되었다.

이상의 실시예 4에 따른 제1차 반응 공정 (C-1) 및 제2차 반응 공정 (C-1)을 하기 반응식 4에 나타낸다.

반응식 4



<실시예 5>

실시예 5에 있어서는, 제2 제조 방법에 의해 특정 플루오렌 화합물을 제조하였다.

(원료 플루오렌 화합물 (C-2)의 합성)

1,4-디브로모벤젠 24.1 g(94.3 mmol)을 테트라히드로푸란 150 mL에 용해시킨 계를 아세톤-드라이아이스조를 이용하여 -78 °C로 냉각시킨 후, 상기 계에 t-부틸리튬(1.5 M 헥산 용액) 126 mL를 적가하고, 그 후 1 시간 교반하였다. 이어서, 메틸 2-페닐벤조에이트 10 g(48 mmol)을 테트라히드로푸란 50 mL에 용해시킨 용액을 적가한 후, 상기 계를 아세톤-드라이

아이스조로부터 제거하여 실온까지 승온시키고, 그 후 12 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액을 포화 식염수로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다. 얻어진 생성물을 100 g의 폴리인산 중에 첨가한 계를 80 °C로 가열하고, 백색 침전물이 생성될 때까지 가열을 계속하였다. 그 후, 상기 계에 에테르를 첨가하여 추출 처리하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다. 얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 플루오렌 유도체 전구체 20 g을 얻었다.

플루오렌 유도체 전구체 9.5 g(20 mmol)을 테트라히드로푸란(THF) 200 mL에 용해시킨 계를 아세톤-드라이아이스조를 이용하여 -78 °C로 냉각시킨 후, n-부틸리튬(1.6 M 헥산 용액) 26.2 mL를 적가하고, 그 후 2 시간 교반하였다. 이어서, 2-이소프로록시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란 11.2 g(60 mmol)을 적가한 후, 상기 계를 아세톤-드라이아이스조로부터 제거하여 실온까지 승온시키고, 그 후 24 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액을 물로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다. 얻어진 고체상의 생성물을 메탄올로 재결정화함으로써 정제하여, 원료 플루오렌 화합물(C-2)로서 화학식 4iv에서 n₃, n₄, q₂, q₃ = 0이며, X¹⁰이 보론산 에스테르를 나타내는 화합물(이하, 「원료 플루오렌 화합물(1)」이라고도 함) 8.5 g을 얻었다.

(제1차 반응 공정 (C-2))

원료 플루오렌 화합물(1) 2.8 g(5 mmol), 원료 피리딘 화합물(C-2)로서 실시예 4에서 얻어진 원료 피리딘 화합물(4) 2.6 g(11 mmol), 및 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(O) 0.2 g(0.15 mmol)을 툴루엔 15 mL 및 2 N 탄산나트륨 수용액 7.5 mL의 혼합 용매에 첨가한 계를 90 °C로 가열하고, 24 시간 교반하였다. 원료가 반응에 소비된 것을 확인한 후, 1 N 염산을 적가하여 상기 반응을 종료시켰다. 얻어진 반응 용액을 툴루엔으로 추출 처리하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 제1 중간 반응 생성물(C-2)(이하, 「중간 반응 생성물(14)」라고도 함) 2.0 g을 얻었다.

(제2차 반응 공정 (C-2))

중간 반응 생성물(14) 2.0 g(3.3 mmol) 및 염화철(III) 0.05 g(0.3 mmol)을 클로로포름 5 mL에 용해시킨 계에, 할로겐으로서 브롬 0.4 mL(7.2 mmol)를 실온에서 적가하였다. 그 후, 상기 계를 8 시간 교반하고, 이어서 티오황산나트륨 수용액을 적가하였다. 얻어진 반응 용액을 물로 3회 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키며, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 제2 중간 반응 생성물(C-2)(이하 「중간 반응 생성물(15)」라고도 함) 2.2 g을 얻었다.

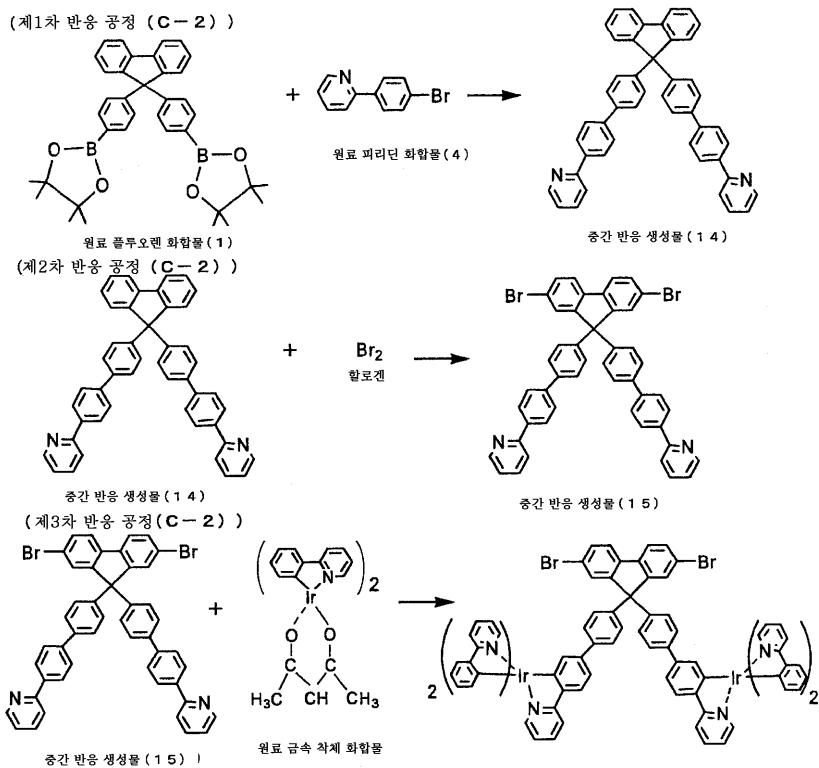
(제3차 반응 공정 (C-2))

중간 반응 생성물(15) 2.0 g(2.6 mmol) 및 원료 금속 치체 화합물로서 비스(2-페닐피리딘)이리듐 아세틸아세토네이트 3.4 g(5.6 mmol)을 글리세린 50 mL에 용해시킨 계를 사용한 것 이외에는 실시예 4의 제2차 반응 공정(C-1)과 동일하게 반응 처리를 행하고, 얻어진 조 생성물의 정제를 행함으로써 최종 반응 생성물 1.5 g을 얻었다.

얻어진 최종 반응 생성물을 비행 시간형 질량 분석법에 의해 분석한 결과, 상기 최종 반응 생성물은, 구조식 14로 표시되는 특정 플루오렌 화합물인 것이 확인되었다.

이상의 실시예 5에 따른 제1차 반응 공정(C-2) 내지 제3차 반응 공정(C-2)를 하기 반응식 5에 나타낸다.

반응식 5



〈실시예 6〉

실시예 6에 있어서는, 제3 제조 방법에 의해 특정 플루오렌 화합물을 제조하였다.

(제1차 반응 공정 (C-3))

원료 피리딘 화합물 (C-1)로서 실시예 4에서 얻어진 원료 피리딘 화합물 (4) 2.3 g(10 mmol)을 테트라히드로푸란 20 mL에 용해시킨 계를 아세톤-드라이아이스조를 이용하여 -78 °C로 냉각시킨 후, 상기 계에 n-부틸리튬(1.6 M 혼산 용액) 6.8 mL를 적가하고, 그 후 60 분간 교반하였다. 이어서, 원료 플루오레논 화합물 (C-3)으로서 2,7-디브로모플루오레논 3.4 g(10 mmol)을 테트라히드로푸란 5 mL에 용해시킨 용액을 적가한 후, 상기 계를 아세톤-드라이아이스조로부터 제거하여 실온까지 승온시키고, 그 후 24 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액에 클로로포름을 첨가하여, 얻어진 클로로포름 용액을 물로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 제1 중간 반응 생성물 (C-3)(이하, 「중간 반응 생성물 (16)」이라고도 함) 3.6 g을 얻었다.

(제2차 반응 공정 (C-3))

중간 반응 생성물 (16) 3.5 g(7.1 mmol)을 벤젠 유도체 (C)로서 톨루엔 50 mL에 용해시킨 계에 황산 2 mL를 첨가하고, 백색 침전물이 생성될 때까지 가열 환류하였다.

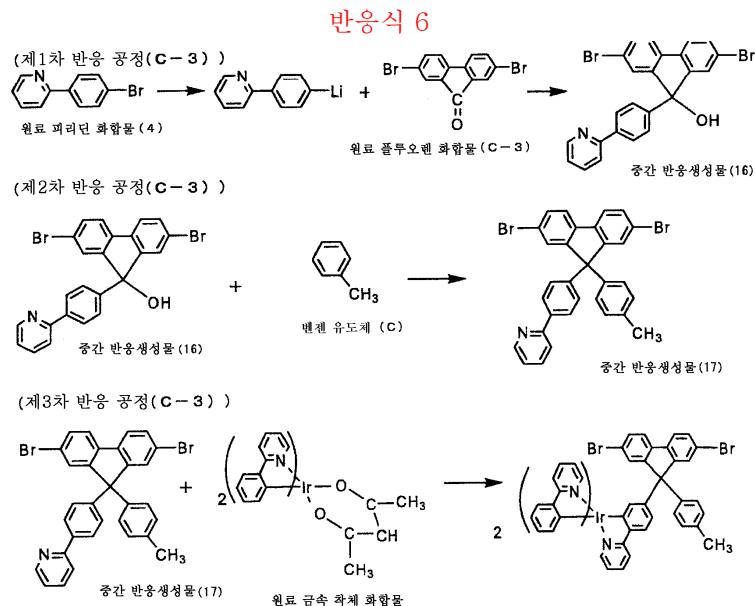
얻어진 침전물을 필터에 의해 여과하고, 전개 용매로서 클로로포름을 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 제2 중간 반응 생성물 (C-3)(이하, 「중간 반응 생성물 (17)」이라고도 함) 2.9 g을 얻었다.

(제3차 반응 공정 (C-3))

중간 반응 생성물 (17) 3.0 g(6.3 mmol) 및 원료 금속 치체 화합물로서 비스(2-페닐피리딘)이리듐 아세틸아세토네이트 3.9 g(6.5 mmol)을 글리세린 65 mL에 용해시킨 계를 사용한 것 이외에는 실시예 4의 제2차 반응 공정 (C-1)과 동일하게 반응 처리를 행하고, 얻어진 조 생성물의 정제를 행함으로써 최종 반응 생성물 2.7 g을 얻었다.

얻어진 최종 반응 생성물을 비행 시간형 질량 분석법에 의해 분석한 결과, 상기 최종 반응 생성물은 구조식 15로 표시되는 특정 플루오렌 화합물이었다.

실시예 6에 따른 제1차 반응 공정 (C-3) 내지 제3차 반응 공정 (C-3)을 하기 반응식 6에 나타낸다.



<실시예 7>

실시예 7에 있어서는, 제4 제조 방법에 의해 특정 플루오렌 화합물을 제조하였다.

(원료 피리딘 화합물 (C-4)의 합성)

브로모테트라히드로피라닐옥시벤젠 10 g(38.9 mmol)을 테트라히드로푸란 80 mL에 용해시킨 계를 아세톤-드라이아이스 조를 이용하여 -78 °C로 냉각시킨 후, 상기 계에 n-부틸리튬(1.6 M 헥산 용액) 26 mL를 적가하고, 그 후 2 시간 교반하였다. 이어서, 트리메톡시보란 5 mL(44.6 mmol)를 적가한 후, 상기 계를 아세톤-드라이아이스조로부터 제거하여 실온까지 승온시키고, 그 후 8 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액을 물로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하여 중간 반응 생성물 (18) 6.9 g을 얻었다.

중간 반응 생성물 (18) 6.9 g(28 mmol), 2-브로모피리딘(3.9 mL, 40 mmol) 및 테트라카스(트리페닐포스핀)팔라듐(O) 2.3 g(2.16 mmol)을 톨루엔 160 mL 및 2 N Na₂CO₃ 수용액 80 mL의 혼합 용매에 용해시킨 계를 110 °C로 가열하여 30 시간 교반하였다. 그 후, 상기 계를 톨루엔으로 추출 처리하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 중간 반응 생성물 (19) 5.1 g을 얻었다.

중간 반응 생성물 (19) 5.1 g을 75 % 에탄올 수용액 50 mL에 용해시킨 계에 진한 염산 1 mL를 첨가하고, 상기 계를 6 시간 가열 환류시켰다. 이어서 에탄올을 감압 증류 제거하여, 잔류 용액에 에테르와 수산화칼륨 수용액을 첨가하여 추출 처리하고, 유기층을 제거하였다. 그 후, 얻어진 수층의 pH를 염산을 첨가함으로써 산성화하고, 에테르를 첨가하여 추출 처리하여 유기층을 제거하고, 얻어진 수층의 pH를 탄산나트륨 수용액을 첨가함으로써 중성화하고, 클로로포름을 첨가하여 추출 처리하였다. 얻어진 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류시킴으로써 원료 피리딘 화합물 (C-4)로서 폐놀피리딘(이하, 「원료 피리딘 화합물 (5)」라고도 함) 3.2 g을 얻었다.

(제1차 반응 공정 (C-4))

원료 피리딘 화합물 (5) 3.0 g(17.5 mmol), 요오드화칼륨 0.01 g 및 탄산칼륨 6.9 g(50 mmol)을 디메틸су 폴시드 50 mL에 용해시킨 계에, 원료 디 할로겐 화합물 (C)로서 디브로모부탄 19.3 g을 디메틸су 폴시드 30 mL에 용해시킨 용액을 적가하고, 상기 계를 50 °C로 가열하여 12 시간 교반하였다. 그 후, 얻어진 반응 용액에 물 5 mL를 적가하여 반응을 종료시키고, 상기 반응 용액을 클로로포름으로 추출 처리하고, 얻어진 클로로포름 용액을 물로 3회 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하여 제1 중간 반응 생성물 (C-4)(이하, 「중간 반응 생성물 (20)」이라고도 함) 3.7 g을 얻었다.

(제2차 반응 공정 (C-4))

중간 반응 생성물 (20) 3.1 g(10 mmol), 원료 플루오렌 화합물 (C-4)로서 2,7-디브로모플루오렌 1.5 g(4.5 mmol) 및 탄산칼륨 10 g(72 mmol)을 디메틸су 폴시드 50 mL에 용해시킨 계를 80 °C로 가열하여 12 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 클로로포름과 물을 첨가하여 추출 처리하였다. 또한, 물, 포화 식염수의 순서로 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키며, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 제2 중간 반응 생성물 (C-4)(이하, 「중간 반응 생성물 (21)」이라고도 함) 4.3 g을 얻었다.

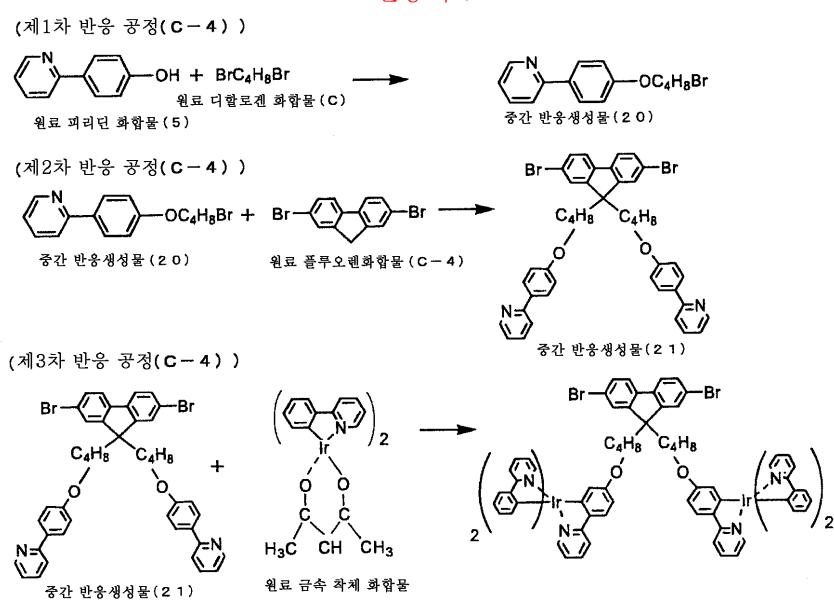
(제3차 반응 공정 (C-4))

중간 반응 생성물 (21) 1.0 g(1.3 mmol) 및 원료 금속 치체 화합물로서 비스(2-페닐피리딘)아리듐 아세틸아세토네이트 1.5 g(2.6 mmol)을 글리세린 5 mL에 용해시킨 계를 사용한 것 이외에는 실시예 4의 제2차 반응 공정 (C-1)과 동일하게 반응 처리를 행하고, 얻어진 조 생성물의 정제를 행함으로써 최종 반응 생성물 2.7 g을 얻었다.

얻어진 최종 반응 생성물을 비행 시간형 질량 분석법에 의해 분석한 결과, 상기 최종 반응 생성물은, 구조식 16으로 표시되는 특정 플루오렌 화합물인 것이 확인되었다.

이상의 실시예 7에 따른 제1차 반응 공정 (C-4) 내지 제3차 반응 공정 (C-4)를 하기 반응식 7에 나타낸다.

반응식 7



<실시예 8>

실시예 8에 있어서는, 제5 제조 방법에 의해 특정 플루오렌 화합물을 제조하였다.

(제1차 반응 공정 (C-5))

원료 피리딘 화합물 (C-5)로서 2-브로모-3-히드록시피리딘 17.4 g(100 mmol)과, 요오드화칼륨 0.82 g(5 mmol) 및 탄산칼륨 41.4 g(300 mmol)을 디메틸су폭시드 200 mL에 용해시킨 계에, 원료 디 할로겐 화합물 (C)로서 디브로모부탄 54 mL(448 mmol)을 디메틸су폭시드 100 mL에 용해시킨 용액을 적가하고, 50 °C에서 24 시간 교반하였다. 원료의 소비를 확인한 후, 반응 용액을 클로로포름과 물을 첨가함으로써 추출 처리하였다. 얻어진 유기층을 포화 식염수로 세정하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 제1 중간 반응 생성물 (C-5)(이하, 「중간 반응 생성물 (22)」라고도 함) 26.0 g을 얻었다.

(제2차 반응 공정 (C-5))

중간 반응 생성물 (22) 26 g(84 mmol), 원료 벤젠 화합물 (C)로서 페닐보론산 15.2 g(126 mmol) 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(O) 2.9 g(2.51 mmol)을 툴루엔 100 mL 및 2 N 탄산나트륨 수용액 50 mL의 혼합 용매에 용해시킨 계를 110 °C로 가열하여 48 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 툴루엔과 물을 첨가함으로써 추출 처리하였다. 얻어진 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 전개 용매로서 클로로포름을 사용한 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 제2 중간 반응 생성물 (C-5)(이하, 「중간 반응 생성물 (23)」이라고도 함) 4.1 g을 얻었다.

(제3차 반응 공정 (C-5))

원료 플루오렌 화합물 (C-4)로서 2,7-디브로모플루오렌 3.2 g(10 mmol), 및 트리에틸벤질암모늄 클로라이드 4.5 g(20 mmol)을 디메틸су폭시드 20 mL에 용해시킨 계에 50 % 수산화나트륨 10 mL 수용액을 적가하고, 그 후 상기 계에 중간 반응 생성물 (23) 4.1 g(13 mmol)을 디메틸су폭시드 20 mL에 용해시킨 용액을 적가하여, 50 °C에서 24 시간 교반하였다. 얻어진 반응 용액을 실온까지 냉각시키고, 클로로포름과 물을 첨가함으로써 추출 처리하였다. 이어서 포화 식염수로 세정하고, 얻어진 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 용매를 감압 증류하였다.

얻어진 조 생성물을 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제함으로써 제3 중간 반응 생성물 (C-5)(이하, 「중간 반응 생성물 (24)」라고도 함) 6.7 g을 얻었다.

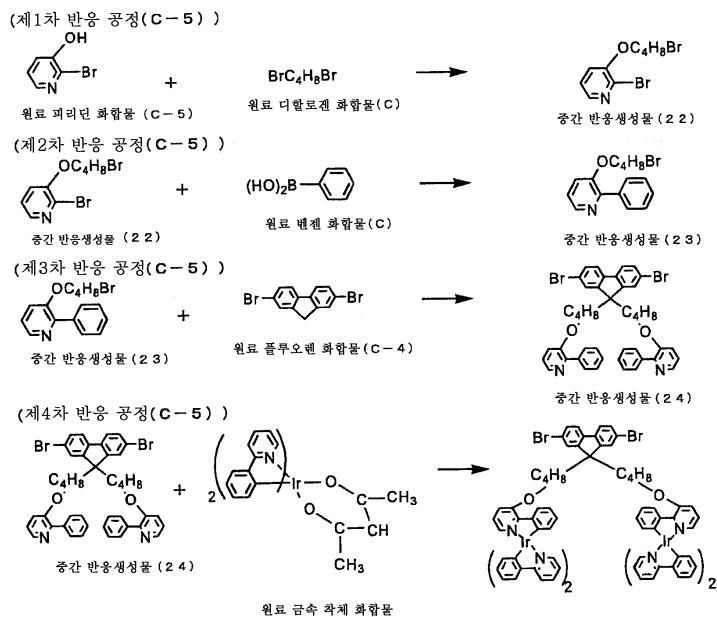
(제4차 반응 공정 (C-5))

중간 반응 생성물 (24) 7.0 g(9 mmol) 및 원료 금속 치체 화합물로서 비스(2-페닐피리딘)이리듐 아세틸아세토네이트 12.0 g(20 mmol)을 글리세린 150 mL에 용해시킨 계를 사용한 것 이외에는 실시예 4의 제2차 반응 공정 (C-1)과 동일하게 반응 처리를 행하고, 얻어진 조 생성물의 정제를 행함으로써 최종 반응 생성물 4.0 g을 얻었다.

얻어진 최종 반응 생성물을 비행 시간형 질량 분석법에 의해 분석한 결과, 상기 최종 반응 생성물은, 구조식 17로 표시되는 특정 플루오렌 화합물인 것이 확인되었다.

이상의 실시예 8에 따른 제1차 반응 공정 (C-5) 내지 제4차 반응 공정 (C-5)를 하기 반응식 8에 나타낸다.

반응식 8



<실시 예 9>

(인광 발광성 중합체의 합성 예)

실시예 7에서 얻어진 특정 푸루오렌 화합물 0.02 g(0.01 mmol), 4,4'-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐에테르 0.04 g(0.2 mmol), 할로겐 페닐에테르 화합물로서 4,4-브로모디페닐에테르 0.06 g(0.19 mmol) 및 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(O) 0.007 g(0.006 mmol)을 톨루엔 2 mL와 2 N 탄산나트륨 수용액 1 mL의 혼합 용매 중에 용해시키고, 얻어지는 용액을 110 °C로 가열함으로써 25 시간에 걸쳐 중합 처리하였다. 그 후, 동일한 온도에서 이 반응계에 페닐보론산 0.06 g(0.5 mmol)을 첨가하여 4 시간 반응시킨 후, 브로모벤젠 0.16 g(1 mmol)을 첨가하여 4 시간 더 반응시킴으로써 중합체 말단을 치환하였다.

얻어진 반응 용액을 1 N 염산, 디에틸아민 수용액의 순서로 분액 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 또한, 감압 중류로 유기 용매를 제거한 후, 아세톤에 의해 재침전 처리함으로써 중합체(이하, 「중합체(A)」라고도 함)를 0.13 g 얻었다.

얻어진 중합체(A)는 NMR 분석에 의해 화학식 1e에서 R²⁴가 부틸렌기이고, L이 2좌 페닐피리딘이며, 산소 원자가 벤젠환의 4번 위치에 결합된 특정 구조 단위를 함유하고, 그 특정 구조 단위의 함유 비율이 2.5 몰%이며, 그의 양단에 페닐기를 갖는 중합체인 것이 확인되었다.

또한, 중합체(A)는, 겔 투과 크로마토그래프법에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)이 11000인 것이 확인되었다.

(유기 EL 소자의 제조 예)

상기 중합체(A)에 의해 형성된 발광층을 갖는 유기 EL 소자를 도 1에 나타난 구성에 따라 제조하였다.

즉, 표면에 ITO를 포함하는 투명 도전막이 형성된 유리제 투명 기판을 제공하고, 이 기판을 중성 세제, 초순수, 이소프로필 알코올, 초순수 및 아세톤을 이 순서대로 사용하여 초음파 세정하고, 오존 분위기 중에서 자외선을 조사함으로써 세정 처리하였다.

이 기판의 투명 도전막 위에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-폴리스티렌 술포네이트(PEDOT/PSS)의 용액을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 그 후 얻어진 두께 65 nm의 도포막을 질소 분위기하에 250 °C에서 30 분간 건조시킴으로써 정공 주입 수송층을 형성하였다.

이어서, 얻어진 정공 주입 수송층의 표면에 중합체(A)의 시클로헥사논 용액(농도 3 질량%)을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 얻어진 두께 40 nm의 도포막을 질소 분위기하에 120 °C에서 10 분간 건조시킴으로써 발광층을 형성하였다.

이어서 1×10^{-4} Pa 이하로 감압된 진공 장치 내에서, 발광층의 표면에 바소쿠프로인을 30 nm의 두께로 증착하여 정공 차단층을 형성하고, 그 위에 불화리튬을 0.5 nm의 두께로 증착하여 전자 주입층을 형성하고, 그 위에 칼슘을 30 nm의 두께로, 알루미늄을 100 nm의 두께로 증착함으로써 음극을 형성하고, 그 후 유리 재료로 밀봉함으로써 유기 EL 소자(A1)를 제조하였다.

얻어진 유기 EL 소자(A1)에 대하여 그의 발광 특성을 확인한 결과, 특정 구조 단위를 포함하는 이리듐 착체 성분에서 유래된 파장 515 nm 부근의 발광만이 얻어졌다.

또한, 유기 EL 소자(A1)의 제조 공정에서 발광층을 형성할 때의 건조 온도를 120 °C에서 160 °C로 변경한 것 이외에는 유기 EL 소자(A1)의 제조 공정과 동일한 방법에 의해 유기 EL 소자(A2)를 제조하고, 이 유기 EL 소자(A2)의 발광 특성을 확인한 결과, 유기 EL 소자(A1)과 동등한 발광 휘도가 얻어졌다.

이 결과로부터, 유기 EL 소자(A1) 및 유기 EL 소자(A2)의 발광층에 대한 중합체(A)는, 후술하는 비교용 유기 EL 소자(1) 및 비교용 유기 EL 소자(2)의 발광층에 대한 조성물에 비해 높은 열적 안정성을 가지며, 이에 따라 중합체(A)를 포함하는 발광층을 갖는 유기 EL 소자에서는 우수한 내구성이 얻어지는 것이 확인되었다.

<실시예 10>

(인광 발광성 중합체의 합성예)

실시예 7에 있어서 얻어진 특정 플루오렌 화합물 0.09 g(0.05 mmol), 9,9-디옥틸-2,7-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)플루오렌 0.64 g(1 mmol), 9,9-디옥틸-2,7-디브로모플루오렌 0.52 g(0.95 mmol), 및 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(O) 0.03 g(0.03 mmol)을 톨루엔 6 mL와 2 N 탄산나트륨 수용액 3 mL의 혼합 용매 중에 용해시키고, 얻어진 용액을 110 °C로 가열함으로써 25 시간에 걸쳐 중합 처리하였다. 그 후, 동일한 온도에서 이 반응계에 페닐보론 산 0.06 g(0.5 mmol)을 첨가하여 4 시간 반응시킨 후, 브로모벤젠 0.16 g(1 mmol)을 첨가하여 4 시간 더 반응시킴으로써 중합체 말단을 치환하였다.

얻어진 반응 용액을 1 N 염산, 디에틸아민 수용액의 순서로 분액 세정하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 또한, 감압 중류로 유기 용매를 제거한 후, 아세톤에 의해 재침전 처리함으로써 중합체(이하, 「중합체(B)」라고도 함)를 0.25 g 얻었다.

얻어진 중합체(B)는 NMR 분석에 의해 화학식 1f에서 R²⁴가 부틸렌기이고, R² 및 R³이 모두 옥틸기이며, L이 2좌 페닐피리딘이고, 산소 원자가 벤젠환의 4번 위치에 결합된 특정 구조 단위를 함유하며, 그의 특정 구조 단위의 함유 비율이 2.5 몰%이고, 그의 양단에 페닐기를 갖는 중합체인 것이 확인되었다.

또한, 중합체(B)는, 겔 투과 크로마토그래프법에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)이 22,000인 것이 확인되었다.

(유기 EL 소자의 제조예)

실시예 9에 있어서, 중합체(A) 대신에 중합체(B)를 사용한 것 이외에는 실시예 9에 있어서의 유기 EL 소자의 제조예와 동일하게 유기 EL 소자(B1)를 제조하고, 이 유기 EL 소자(B1)의 발광 특성을 확인한 결과, 특정 구조 단위를 포함하는 이리듐 착체 성분에서 유래된 파장 515 nm 부근에서만 발광이 얻어졌다.

또한, 유기 EL 소자(B1)의 제조 공정에서, 발광층을 형성할 때의 건조 온도를 120 °C에서 160 °C로 변경한 것 이외에는 유기 EL 소자(B1)의 제조 공정과 동일한 방법에 의해서 유기 EL 소자(B2)를 제조하고, 이 유기 EL 소자(B2)의 발광 특성을 확인한 결과, 유기 EL 소자(B1)과 동등한 발광 휘도가 얻어졌다.

이 결과로부터, 유기 EL 소자(B1) 및 유기 EL 소자(B2)의 발광층에 대한 중합체(B)는, 후술하는 비교용 유기 EL 소자(1) 및 비교용 유기 EL 소자(2)의 발광층에 대한 조성물에 비해 높은 열적 안정성을 갖고, 이에 따라 중합체(B)를 포함하는 발광층을 갖는 유기 EL 소자에서는 우수한 내구성이 얻어지는 것이 확인되었다.

<실시예 11>

(인광 발광성 중합체의 합성예)

실시예 7에서 얻어진 특정 플루오렌 화합물g(0.05 mmol), 화학식 8에서 a가 0이고, b가 1이며, 벤젠환의 5번 위치에 결합된 R²⁸이 메틸기인 화합물 0.620 g(1 mmol), 4,4'-디브로모디페닐에테르 0.31 g(0.95 mmol), 촉매로서 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(Pd₂(dba)₃) 0.03 g(0.03 mmol) 및 디페닐포스파노페로센(DPPF) 0.05 g(0.09 mmol), 염기로서 t-부톡시나트륨 0.29 g(3 mmol)을 메시털렌10 mL 중에 용해시켰다. 얻어진 용액을 140 °C로 가열함으로써 35 시간에 걸쳐 중합 처리하였다. 그 후, 동일한 온도에서 이 반응계에 디페닐아민 0.08 g(0.5 mmol)을 첨가하여 4 시간 반응시킨 후, 브로모벤젠 0.16 g(1 mmol)을 첨가하여 4 시간 더 반응시킴으로써 중합체 말단을 치환하였다.

얻어진 반응 용액에 에틸렌디아민 수용액을 첨가하여 클로로포름으로 분액 추출하고, 유기층을 무수 황산마그네슘으로 건조시켰다. 또한, 감압 증류로 유기 용매를 제거한 후, 아세톤에 의해서 재침전 처리함으로써 중합체(이하, 「중합체(C)」라고도 함)를 0.21 g 얻었다.

얻어진 중합체(C)는 NMR 분석에 의해 화학식 1g에서 R²⁴가 부틸렌기이고, a가 0이며, b가 1이고, 벤젠환의 5번 위치에 결합된 R²⁸이 메틸기이며, L이 2좌 폐닐피리딘이고, 산소 원자가 벤젠환의 4번 위치에 결합된 특정 구조 단위를 함유하며, 그의 특정 구조 단위의 함유 비율이 2.5 몰%이며, 반복수 e3을 갖는 구조 단위에 대한 말단이 폐닐기이고, 반복수 f3을 갖는 구조 단위에 대한 말단이 디페닐아미노기인 구조를 갖는 중합체인 것이 확인되었다.

또한, 중합체 (C)는, 웰 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량 (Mw)이 16,000인 것이 확인되었다.

(유기 EL 소자의 제조예)

실시예 9에 있어서, 중합체 (A) 대신에 중합체 (C)를 사용한 것 이외에는 실시예 9에 있어서의 유기 EL 소자의 제조예와 동일하게 하여 유기 EL 소자 (C1)을 제조하고, 이 유기 EL 소자 (C1)의 발광 특성을 확인한 결과, 특정 구조 단위를 포함하는 이리듐 착체 성분에서 유래된 광장 515 nm 부근에서만 발광이 얻어졌다.

또한, 유기 EL 소자 (C1)의 제조 공정에서, 발광층을 형성할 때의 건조 온도를 120 °C에서 160 °C로 변경한 것 이외에는 유기 EL 소자 (C1)의 제조 공정과 동일한 방법에 의해 유기 EL 소자 (C2)를 제조하고, 이 유기 EL 소자 (C2)의 발광 특성을 확인한 결과, 유기 EL 소자 (C1)과 동등한 발광 휘도가 얻어졌다.

이 결과로부터, 유기 EL 소자 (C1) 및 유기 EL 소자 (C2)의 발광층에 대한 중합체 (C)는, 후술하는 비교용 유기 EL 소자 (1) 및 비교용 유기 EL 소자 (2)의 발광층에 대한 조성물에 비해 높은 열적 안정성을 갖고, 이에 따라 중합체 (C)를 포함하는 발광층을 갖는 유기 EL 소자에서는 우수한 내구성이 얻어지는 것이 확인되었다.

<비교예 1>

실시예 9에 있어서, 중합체 (A)의 시클로헥사논 용액 대신에 폴리비닐카르바졸 (PVK)과 2-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸 (PBD)의 몰비가 8:2이고, 이리듐 착체 화합물 Ir (ppy)₃의 함유 비율이 1 몰%인 조성물의 시클로헥사논 용액 (농

도 3 질량%)을 사용하고, 정공 차단층을 형성하지 않은 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 비교용 유기 EL 소자 (1)을 제조하여, 이 비교용 유기 EL 소자 (1)의 발광 특성을 확인한 결과, 이리듐 착체 화합물 Ir(ppy)₃에서 유래된 발광이 얻어졌다.

또한, 비교용 유기 EL 소자 (1)의 제조 공정에서, 발광층을 형성할 때의 건조 온도를 120 °C에서 160 °C로 변경한 것 이외에는 비교용 유기 EL 소자 (1)의 제조 공정과 동일한 방법에 의해서 비교용 유기 EL 소자 (2)를 제조하여, 이 비교용 유기 EL 소자 (2)의 발광 특성을 확인한 결과, 그 발광 휘도가 비교용 유기 EL 소자 (1)에 비하여 40 % 저하되어 있었다.

발명의 효과

본 발명의 인광 발광성 중합체에 따르면, 해당 인광 발광성 중합체가 우수한 발광 특성을 가짐과 동시에, 습식법에 의해서 막 형성할 수 있는 것이기 때문에, 이 인광 발광성 중합체 한 성분만으로 유기 EL 소자의 발광층을 형성할 수가 있다. 따라서, 본 발명의 인광 발광성 중합체를 포함하는 발광층을 갖는 본 발명의 유기 EL 소자는, 그의 제조 공정이 간단하고, 또한 그 발광층에 저분자 재료가 존재하지 않음으로써 우수한 내구성 및 긴 사용 수명이 얻어짐과 동시에, 그 발광에 삼중향 발광 재료로부터 유래된 에너지를 고효율로 이용할 수가 있기 때문에 높은 발광 휘도를 얻을 수 있다.

또한, 본 발명의 인광 발광성 중합체의 제조 방법에 따르면 상기한 인광 발광성 중합체를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

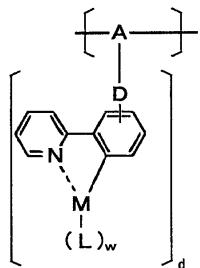
청구항 1.

방향족 화합물기를 함유하는 주체에 폐닐페리딘 구조를 갖는 금속 착체 함유기가 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 인광 발광성 중합체.

청구항 2.

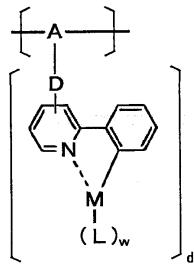
제1항에 있어서, 하기 화학식 1a 내지 화학식 1d 중 어느 하나로 표시되는 금속 착체 함유 구조 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 인광 발광성 중합체.

<화학식 1a>



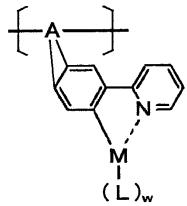
식 중, A는 방향족 화합물기를 나타내고, D는 단결합 또는 산소 원자, 폐닐렌기, 알킬렌기 또는 알콕실렌기를 나타내고, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이고, d는 1 또는 2이다.

<화학식 1b>



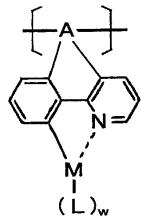
식 중, A는 방향족 화합물기를 나타내고, D는 단결합 또는 산소 원자, 폐닐렌기, 알킬렌기 또는 알콕실렌기를 나타내고, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이고, d는 1 또는 2이다.

<화학식 1c>



식 중, A는 방향족 화합물기를 나타내고, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이다.

<화학식 1d>



식 중, A는 방향족 화합물기를 나타내고, M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L은 유기 배위자를 나타내고, w는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 3.

제2항에 있어서, 금속 치체 함유 구조 단위의 함유 비율이 0.1 내지 10 몰%인 것을 특징으로 하는 인광 발광성 중합체.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 분자 중에 카르바졸 골격, 플루오렌 골격 및 디페닐에테르 골격 중 1종 이상의 골격을 갖는 것을 특징으로 하는 인광 발광성 중합체.

청구항 5.

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 치체 함유 구조 단위에서의 기 A가, 카르바졸 골격 및 플루오렌 골격 중 1종 이상의 골격을 갖는 방향족 화합물기인 것을 특징으로 하는 인광 발광성 중합체.

청구항 6.

2개의 반응성 관능기를 갖는 금속 착체 함유 화합물과 2개의 반응성 관능기를 갖는 방향족 화합물을 촉매의 존재하에 반응시키는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 인광 발광성 중합체의 제조 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 인광 발광성 중합체에 의해 형성된 발광층을 갖는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광(electroluminescence) 소자.

청구항 8.

제7항에 있어서, 정공 차단층(hole blocking layer)을 구비하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전계발광 소자.

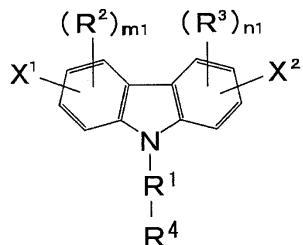
청구항 9.

2개의 반응성 관능기를 갖는 방향족 화합물에 페닐파리딘 구조를 갖는 금속 착체 함유기가 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 금속 착체 함유 화합물.

청구항 10.

제9항에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 카르바졸 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 착체 함유 화합물.

<화학식 1>



식 중,

X¹ 및 X²는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R¹은 2가 유기기를 나타내고,

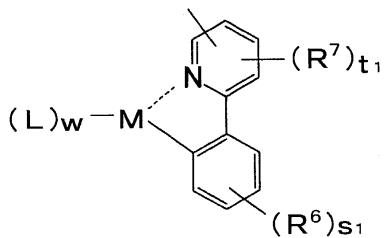
R² 및 R³은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내며, 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

R⁴는 하기 화학식 1i 또는 화학식 1ii로 표시되는 구조를 갖는 기이고,

m¹은 0 내지 3의 정수이고,

n1은 0 내지 3의 정수이다.

<화학식 1i>



식 중,

R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

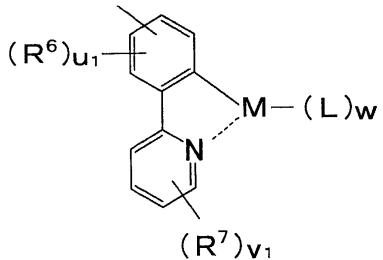
L은 유기 배위자를 나타내고,

s1은 0 내지 4의 정수이고,

t1은 0 내지 3의 정수이고,

w는 1 내지 3의 정수이다.

<화학식 1ii>



식 중,

R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

L은 유기 배위자를 나타내고,

u1은 0 내지 3의 정수이고,

v1은 0 내지 4의 정수이고,

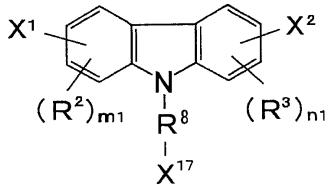
w는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 11.

하기 화학식 1iii으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 1iv 또는 화학식 1v로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및

상기 중간 반응 생성물과 하기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제10 항에 기재된 금속 쟉체 함유 화합물의 제조 방법.

<화학식 1iii>



식 중,

X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

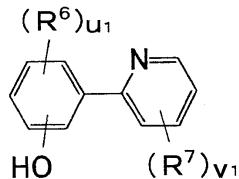
m_1 은 0 내지 3의 정수이고,

n_1 은 0 내지 3의 정수이고,

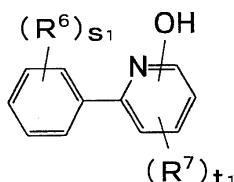
X^{17} 은 할로겐 원자를 나타내고,

R^8 은 2가 유기기를 나타낸다.

<화학식 1iv>



<화학식 1v>



식 중,

R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 포함하는 치환기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

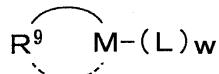
s_1 은 0 내지 4의 정수이고,

t_1 은 0 내지 3의 정수이고,

u_1 은 0 내지 3의 정수이고,

v_1 은 0 내지 4의 정수이다.

<화학식 1vi>



식 중,

R^9 는 2개의 배위 원자를 갖는 2좌 칼레이트 배위자를 나타내고,

M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

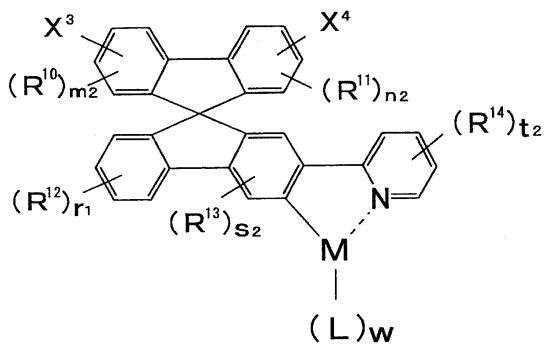
L은 유기 배위자를 나타내고,

w는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 12.

제9항에 있어서, 하기 화학식 2로 표시되는 스피로플루오렌 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 착체 함유 화합물.

<화학식 2>



식 중,

X^3 및 X^4 는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R^{12} 는 1가 유기기를 나타내고,

R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

M 은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

L 은 유기 배위자를 나타내고,

m_2 는 0 내지 3의 정수이고,

n_2 는 0 내지 3의 정수이고,

r_1 은 0 내지 4의 정수이고,

s_2 는 0 내지 2의 정수이고,

t_2 는 0 내지 4의 정수이고,

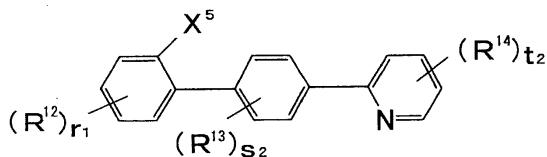
w 는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 13.

하기 화학식 2i로 표시되는 화합물과 하기 화학식 2ii로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및

상기 중간 반응 생성물과 하기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제12 항에 기재된 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법.

<화학식 2i>



식 중,

X^5 는 할로겐 원자를 나타내고,

R^{12} 는 1가 유기기를 나타내고,

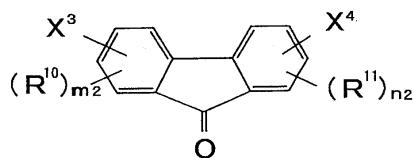
R^{13} 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

r_1 은 0 내지 4의 정수이고,

s_2 는 0 내지 2의 정수이고,

t2는 0 내지 4의 정수이다.

<화학식 2ii>



식 중,

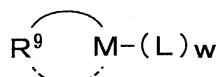
X³ 및 X⁴는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

m2는 0 내지 3의 정수이고,

n2는 0 내지 3의 정수이다.

<화학식 1vi>



식 중,

R⁹는 2개의 배위 원자를 갖는 2좌 킬레이트 배위자를 나타내고,

M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

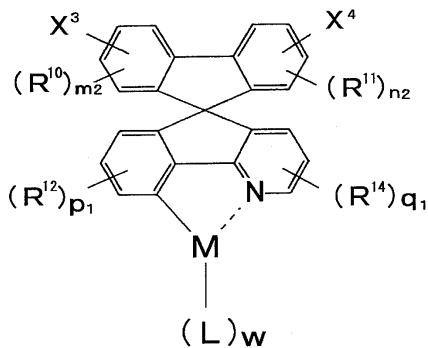
L은 유기 배위자를 나타내고,

w는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 14.

제9항에 있어서, 하기 화학식 3으로 표시되는 스피로플루오렌 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 착체 함유 화합물.

<화학식 3>



식 중,

X^3 및 X^4 는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R^{12} 는 1가 유기기를 나타내고,

R^{14} 는 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고,

M 은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

L 은 유기 배위자를 나타내고,

m_2 는 0 내지 3의 정수이고,

n_2 는 0 내지 3의 정수이고,

p_1 은 0 내지 3의 정수이고,

q_1 은 0 내지 3의 정수이고,

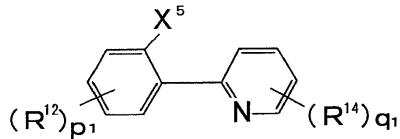
w 는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 15.

하기 화학식 3i로 표시되는 화합물과 하기 화학식 2ii로 표시되는 화합물을 반응 시킴으로써 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및

상기 중간 반응 생성물과 하기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제14 항에 기재된 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법.

<화학식 3i>



식 중,

X^5 는 할로겐 원자를 나타내고,

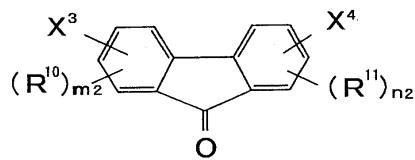
R^{12} 는 1가 유기기를 나타내고,

R^{14} 는 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고,

p_1 은 0 내지 3의 정수이고,

q_1 은 0 내지 3의 정수이다.

<화학식 2ii>



식 중,

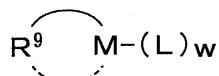
X^3 및 X^4 는 각각 독립적으로 반응성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

m_2 는 0 내지 3의 정수이고,

n_2 는 0 내지 3의 정수이다.

<화학식 1vi>



식 중,

R^9 는 2개의 배위 원자를 갖는 2좌 킬레이트 배위자를 나타내고,

M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

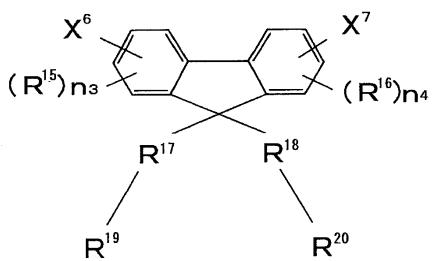
L은 유기 배위자를 나타내고,

w는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 16.

제9항에 있어서, 하기 화학식 4로 표시되는 플루오렌 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 착체 함유 화합물.

<화학식 4>



식 중,

X⁶ 및 X⁷은 각각 독립적으로 할로겐성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

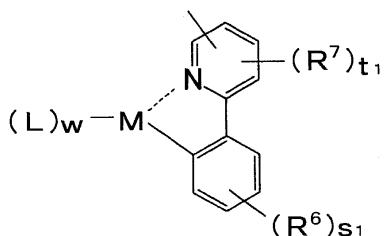
R¹⁷ 및 R¹⁸은 단결합 또는 2가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R¹⁹ 및 R²⁰은 적어도 하나가 하기 화학식 1i 또는 화학식 1ii로 표시되는 구조를 갖는 기를 나타냅과 동시에, 다른 하나가 1가 유기기, 또는 하기 화학식 1i 또는 화학식 1ii로 표시되는 구조를 갖는 기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

n3은 0 내지 3의 정수이고,

n4는 0 내지 3의 정수이다.

<화학식 1i>



식 중,

R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

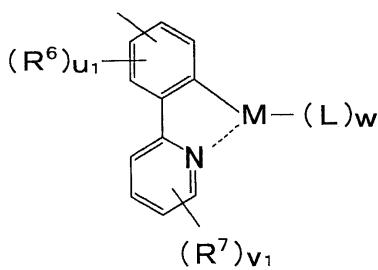
L은 유기 배위자를 나타내고,

s1은 0 내지 4의 정수이고,

t1은 0 내지 3의 정수이고,

w는 1내지 3의 정수이다.

<화학식 1ii>



식 중,

R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

M 은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

L 은 유기 배위자를 나타내고,

u_1 은 0 내지 3의 정수이고,

v_1 은 0 내지 4의 정수이고,

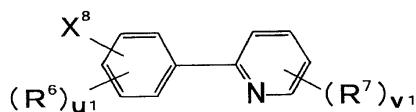
w 는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 17.

하기 화학식 4i로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4ii로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및

상기 중간 반응 생성물과 하기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제16 항에 기재된 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법.

<화학식 4i>



식 중,

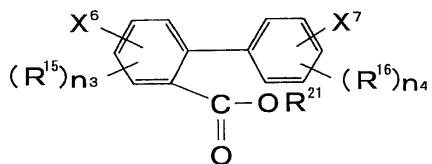
X^8 은 할로겐 원자를 나타내고,

R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

u_1 은 0 내지 3의 정수이고,

v_1 은 0 내지 4의 정수이다.

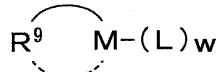
<화학식 4ii>



식 중,

 X^6 및 X^7 은 각각 독립적으로 할로겐성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, R^{21} 은 1가 유기기를 나타내고, n_3 은 0 내지 3의 정수이고, n_4 는 0 내지 3의 정수이다.

<화학식 1vi>



식 중,

 R^9 는 2개의 배위 원자를 갖는 2좌 킬레이트 배위자를 나타내고, M 은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고, L 은 유기 배위자를 나타내고, w 는 1 내지 3의 정수이다.

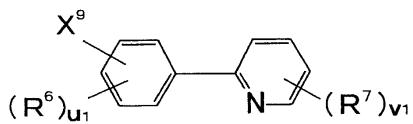
청구항 18.

하기 화학식 4iii으로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4iv로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제1 중간 반응 생성물을 얻는 단계,

상기 제1 중간 반응 생성물과 할로겐을 반응시킴으로써 제2 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및

상기 제2 중간 반응 생성물과 하기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제16항에 기재된 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법.

<화학식 4iii>



식 중,

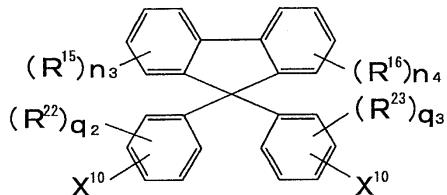
R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

X⁹는 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고,

u1은 0 내지 3의 정수이고,

v1은 0 내지 4의 정수이다.

<화학식 4iv>



식 중,

X¹⁰은 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고, 상기 화학식 4iii에서의 X⁹와 서로 상이한 것이며,

R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R²² 및 R²³은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

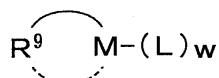
n3은 0 내지 3의 정수이고,

n4은 0 내지 3의 정수이고,

q2는 0 내지 4의 정수이고,

q3은 0 내지 4의 정수이다.

<화학식 1vi>



식 중,

R⁹는 2개의 배위 원자를 갖는 2좌 키클레이트 배위자를 나타내고,

M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

L은 유기 배위자를 나타내고,

w는 1 내지 3의 정수이다.

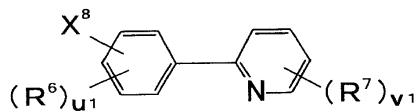
청구항 19.

하기 화학식 4i로 표시되는 화합물과 하기 화학식 4v로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제1 중간 반응 생성물을 얻는 단계,

상기 제1 중간 반응 생성물과 1가 유기기를 포함하는 치환기를 1개 내지 5개 갖는 벤젠 유도체를 반응시킴으로써 제2 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및

상기 제2 중간 반응 생성물과 하기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제16항에 기재된 금속 촉매 함유 화합물의 제조 방법.

<화학식 4i>



식 중,

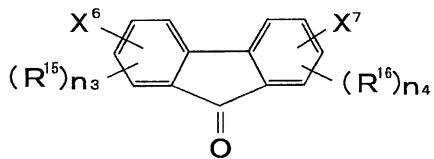
X⁸은 할로겐 원자를 나타내고,

R⁶ 및 R⁷은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

u1은 0 내지 3의 정수이고,

v1은 0 내지 4의 정수이다.

<화학식 4v>



식 중,

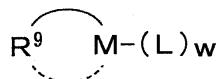
X⁶ 및 X⁷은 각각 독립적으로 할로겐성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R¹⁵ 및 R¹⁶은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

n3은 0 내지 3의 정수이고,

n4는 0 내지 3의 정수이다.

<화학식 1vi>



식 중,

R^9 은 2개의 배위 원자를 갖는 2좌 칼레이트 배위자를 나타내고,

M 은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

L 은 유기 배위자를 나타내고,

w 는 1 내지 3의 정수이다.

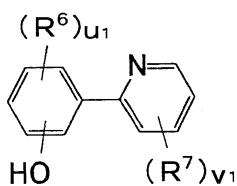
청구항 20.

하기 화학식 1iv로 표시되는 화합물과 주쇄의 양단에 할로겐기가 결합되어 있는 유기 디할로겐화물을 반응시킴으로써 제1 중간 반응 생성물을 얻는 단계,

상기 제1 중간 반응 생성물과 하기 화학식 4vi으로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제2 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및

상기 제2 중간 반응 생성물과 하기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제16항에 기재된 금속 촉매 함유 화합물의 제조 방법.

<화학식 1iv>



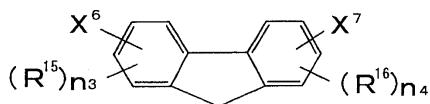
식 중,

R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 이들은 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

$v1$ 은 0 내지 4의 정수이고,

$u1$ 은 0 내지 3의 정수이다.

<화학식 4vi>



식 중,

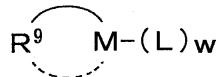
X^6 및 X^7 은 각각 독립적으로 할로겐성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

n_3 은 0 내지 3의 정수이고,

n_4 는 0 내지 3의 정수이다.

<화학식 1vi>



식 중,

R^9 는 2개의 배위 원자를 갖는 2좌 킬레이트 배위자를 나타내고,

M은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

L은 유기 배위자를 나타내고,

w는 1 내지 3의 정수이다.

청구항 21.

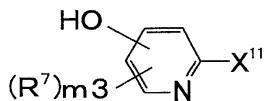
하기 화학식 4vii로 표시되는 화합물과 주쇄의 양단에 할로겐기가 결합되어 있는 유기 디할로겐화물을 반응시킴으로써 제1 중간 반응 생성물을 얻는 단계,

상기 제1 중간 반응 생성물과 하기 화학식 4viii로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제2 중간 반응 생성물을 얻는 단계,

상기 제2 중간 반응 생성물과 하기 화학식 4vi으로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제3 중간 반응 생성물을 얻는 단계, 및

상기 제3 중간 반응 생성물과 하기 화학식 1vi으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속 착체 함유 화합물의 제조 방법.

<화학식 4vii>



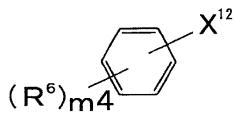
식 중,

R^7 은 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환 구조를 형성할 수 있고,

X^{11} 은 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고,

m_3 은 0 내지 3의 정수이다.

<화학식 4viii>

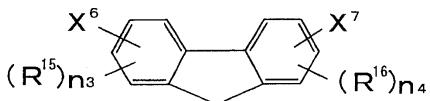


식 중,

R^6 은 불소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 환을 형성할 수 있고,

X^{12} 는 할로겐성 관능기 또는 봉소 유도체 관능기를 나타내고, 상기 화학식 4vii에서의 X^{11} 과 서로 상이한 것이며, m_4 는 0 내지 4의 정수이다.

<화학식 4vi>



식 중,

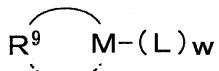
X^6 및 X^7 은 각각 독립적으로 할로겐성 관능기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 1가 유기기를 나타내고, 서로 동일하거나 상이할 수 있으며,

n_3 은 0 내지 3의 정수이고,

n_4 는 0 내지 3의 정수이다.

<화학식 1vi>



식 중,

R^9 은 2개의 배위 원자를 갖는 2좌 키크레이트 배위자를 나타내고,

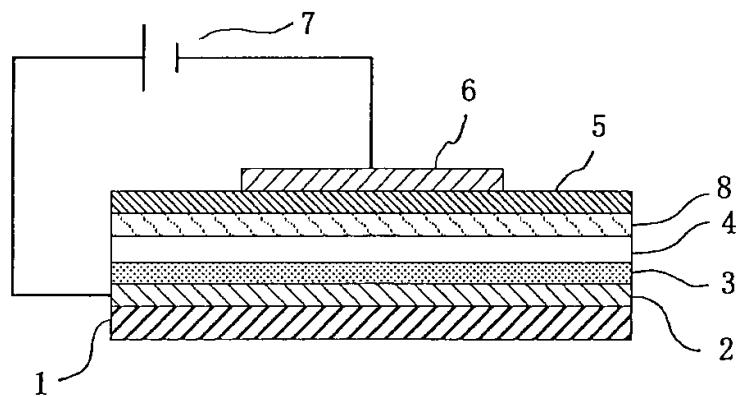
M 은 2 내지 4가 금속 원자를 나타내고,

L 은 유기 배위자를 나타내고,

w 는 1 내지 3의 정수이다.

도면

도면1



专利名称(译)	磷光聚合物，其制备方法，有机电致发光器件和含金属络合物的化合物及其制备		
公开(公告)号	KR1020060045856A	公开(公告)日	2006-05-17
申请号	KR1020050035658	申请日	2005-04-28
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	杰sikki JSR有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	杰sikki JSR有限公司		
[标]发明人	YASUDA HIROYUKI 야스다 히로유키 OH HYUNSHIK 오현식 SHIRAKI SHINJI 시라끼신지		
发明人	야스다, 히로유키 오, 현식 시라끼, 신지		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 C08G61/10 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1425 C08G61/10 H01L51/0085 C08G2261/3142 H01L51/0039 C08G2261/5242 C09K2211/1416 C09K2211/185 C09K11/06 H01L51/0062 C09K2211/1466 H05B33/14 H01L51/5016 C08G2261/1526 C09K2211/1433 A62C99/0081 F23K5/002 F23K5/02 F23K2900/05001		
代理人(译)	CHU , 晟敏		
优先权	2004132508 2004-04-28 JP 2004143606 2004-05-13 JP 2004174372 2004-06-11 JP 2004174373 2004-06-11 JP		
其他公开文献	KR101230709B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

在本发明中的有机光在相同的时间在同一时间具有，具有磷光聚合物，和优异的发光特性和耐久性，其能够通过湿法优异的发光特性的成膜的，所以，需要很长的使用寿命，它也可以容易地制备提供了一种电致发光器件。本发明还提供了一种新颖的含复合金属化合物，以及制备用作用于获得磷光聚合物可形成在同一时间的单体的方法具有良好的发光特性，通过湿式法的膜。本发明的磷光发光聚合物的特征在于具有苯基吡啶结构的含金属络合物的基团与含有芳族基团的主键键合。本发明的有机电致发光器件的特征在于具有由上述磷光发光聚合物形成的发光层。本发明的含金属络合物的化合物的特征在于，具有苯基吡啶结构的含金属络合物的基团与具有两个反应性官能团的芳族化合物键合。1指数方面 有机电致发光器件，磷光聚合物，含金属络合物的化合物，苯基吡啶

