

이리듐계 인광물질합성에서의 초음파 영향

유홍정, 박관희, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(kimsh@korea.ac.kr*)

Effect of ultrasound in Preparation of phosphorescent iridium(III)-based material

Hong Jeong Yu, Kwan hwi Park, Sung Hyun Kim*
Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
(kimsh@korea.ac.kr*)

서론

청색 인광재료는 FIrpic (Iridium(III)bis[2-(2',4'- difluorophenyl)- pyridinato-N,C^{2'}]picolinate) 과 불소화된 ppy 리간드 구조를 기본으로 하는 이리듐 화합물이 개발되었으나 FIrpic의 경우 발광색이 스카이블루(sky blue)영역이고 특히 숄더피크(shoulder peak)가 매우 커서 색순도의 y값이 커지는 단점 등을 보이는 경향이 있다.[1]

최근 프린스턴 대학과 사우스 캘리포니아 대학 그룹에서 UV과장에 가까운 청색인광 물질Ir(pmb)₃ (Iridium(III) Tris(1-phenyl-3-methylbenzimidazolin-2-ylidene-C,C2 ϕ))을 합성하여 발광 특성을 살펴본 바가 있다.[2] 이 합성 과정에서 발생하는 이성질체에 따라서 그 발광 특성이 다르게 나타나며 탁월한 발광특성을 보이는 이성질체의 수율이 특히 낮은 것으로 발표 되었다. 여기에 우리는 전체 반응 공정상에 초음파를 도입하여 초음파의 영향으로 인한 반응 수율 및 이성질체 선택도의 변화를 연구하였다.

실험

(1) 1-Phenyl-1H-benzimidazole 합성 [3]

250ml 플라스크에 CuI (644 mg, 10 mol %), 1,10-phenanthroline (1.22 g, 20 mol %), benzimidazole (4.78 g, 40 mmol), Cs₂CO₃ (19.3 g, 59.2 mmol)을 넣고 질소분위기로 만들어 주었다. Iodobenzene (6.87 g, 33.7 mmol), DMF (35 mL) 를 첨가 하였다. 110°C에서 24시간 교반하며 reflux 시킨 후 상온으로 식혀 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 액체 물질을 얻은 후 진공오븐에서 3시간 정도 건조하여 화합물을 얻었다. (yield : 90%)

(2) 1-Phenyl-3-methylbenzimidazolium iodide 합성 [4]

1-Phenyl-1H-benzimidazole 과 Idomethane 을 1:1 비율로 toluene에 첨가 하여 130°C에서 6시간 가열한 후 상온으로 식혀 흰색 침전물을 얻는다. 이 침전물을 filtration 하고 toluene으로 씻어 진공오븐에서 3시간 정도 건조하여 화합물을 얻는다. (yield : 90%)

(3) [(pmb)₂IrCl]₂ 합성 [2]

250ml 플라스크에 silver(I) oxide (5.590 g, 24.1 mmol), 1-phenyl-3-methylbenzimidazolium iodide (6.756 g, 20.1 mmol), iridium trichloride hydrate (1.50 g, 5.02 mmol)를 2-ethoxyethanol 50ml 에 녹인다. oil bath 내에서 120°C로 24시간 질소분위기에서 알루미늄 호일을 사용하여 외부 빛을 차단시키면서 교반시킨다. 결과물을 상온으로 식히고 감압 증류시킨 다음 플래쉬 컬럼 크로마토 그래피로 silver salt를 제거하고 에탄올을 첨가하여

노란색의 침전물을 얻는다. 침전물을 filtration 하고 에탄올로 씻어 진공오븐에서 3시간 정도 건조하여 화합물을 얻는다.

같은 과정의 실험을 초음파 분위기에서 반복하고, silver(I) oxide 대신에 Ag(OCOCF₃)를 첨가 하여 반복 실험하였다.

(4) **Iridium(III) Tris(1-phenyl-3-methylbenzimidazol-2-ylidene-C,C2 ϵ), Ir(pmb)₃ 합성** [2]
250 mL 플라스크에 silver(I) oxide (0.0886 g, 0.382 mmol), 1-phenyl-3-methylbenzimidazolium iodide (0.225 g, 0.669 mmol), [(pmb)₂IrCl]₂ (0.412 g, 0.319 mmol)를 1,2-dichloroethane 50ml 에 녹인다. oil bath 내에서 120°C로 24시간 질소분위기에서 알루미늄 호일을 사용하여 외부 빛을 차단시키면서 교반시킨다. 결과물을 상온으로 식히고 감압 증류시킨 다음 플래쉬 컬럼 크로마토 그래피로 silver salt를 제거하고 filtration 하면 흰색 결과물을 얻는다. 이 결과물에는 meridional, facial 이성질체가 3:1 비율로 섞여있다. 컬럼 크로마토그래피를 이용 mer-Ir(pmb)₃ 과 fac-Ir(pmb)₃로 분리 한다.

같은 과정의 실험을 초음파 분위기에서 반복하였다.

결과 및 토론

1. 수율에서의 초음파 영향

표 1.에서 보이는 것과 같이 초음파를 사용한 실험 결과가 반응 시간과 수율 측면에서 향상됨을 볼 수가 있다. 실험(3) 와 실험(4)에서 반응물인 IrCl₃•3H₂O와 [(pmb)₂IrCl]₂의 용매에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 초음파가 용해되지 않은 미반응물의 분산성을 향상시켜주고 반응site로의 이동을 용이하게 해줌으로써 전환율이 눈에 띄게 향상됨을 볼 수 있다.

다만, 초음파에 의해서 실험(4)의 결과물중 우리가 원하는 facial 이성질체의 선택도가 오히려 감소하는 경향이 있다.

표 1. 각 실험 단계에서의 수율 변화

	반응 온도	반응시간	기존 수율	초음파	Ag(OCOCF ₃)
step 1.	95°C 120°C	30 hr	81%		
step 2.	120°C	24 hr	12.7%	32.98%	9.51%
step 3.	95°C	24 hr	77%(mer) 21%(fac)	80.15%(mer) 17.56%(fac)	-

2. 실험(3)에서 초음파 및 전구체 변화에 영향

실험(3)에서 전구체로 사용되는 silver(I) oxide 가 IrCl₃•3H₂O의 chloride 기와 반응하여 AgCl을 형성 침전되어 반응물을 이온화 시켜준다. Figure 1.에서 보이는 바와 같이 silver(I) oxide의 경우는 이리듐 다이머 형성에서 반응이 멈추는 반면에 Ag(OCOCF₃)의 경우에는 이리듐 다이머 [(pmb)₂IrCl]₂ 형성뿐만아니라 다음 단계인 Ir(pmb)₃ 형성까지 반응이 진행되어 실

제 얻어진 $[(pmb)_2IrCl]_2$ 양은 감소한다. $Ag(OCOCF_3)$ 를 이용하여 선택도를 최종결과물 ($Ir(pmb)_3$)에 더 치우치게 할 수 있다면 2단계인 반응 경로를 1단계로 단축시켜 공정 효율을 향상시킬 것으로 예상된다.

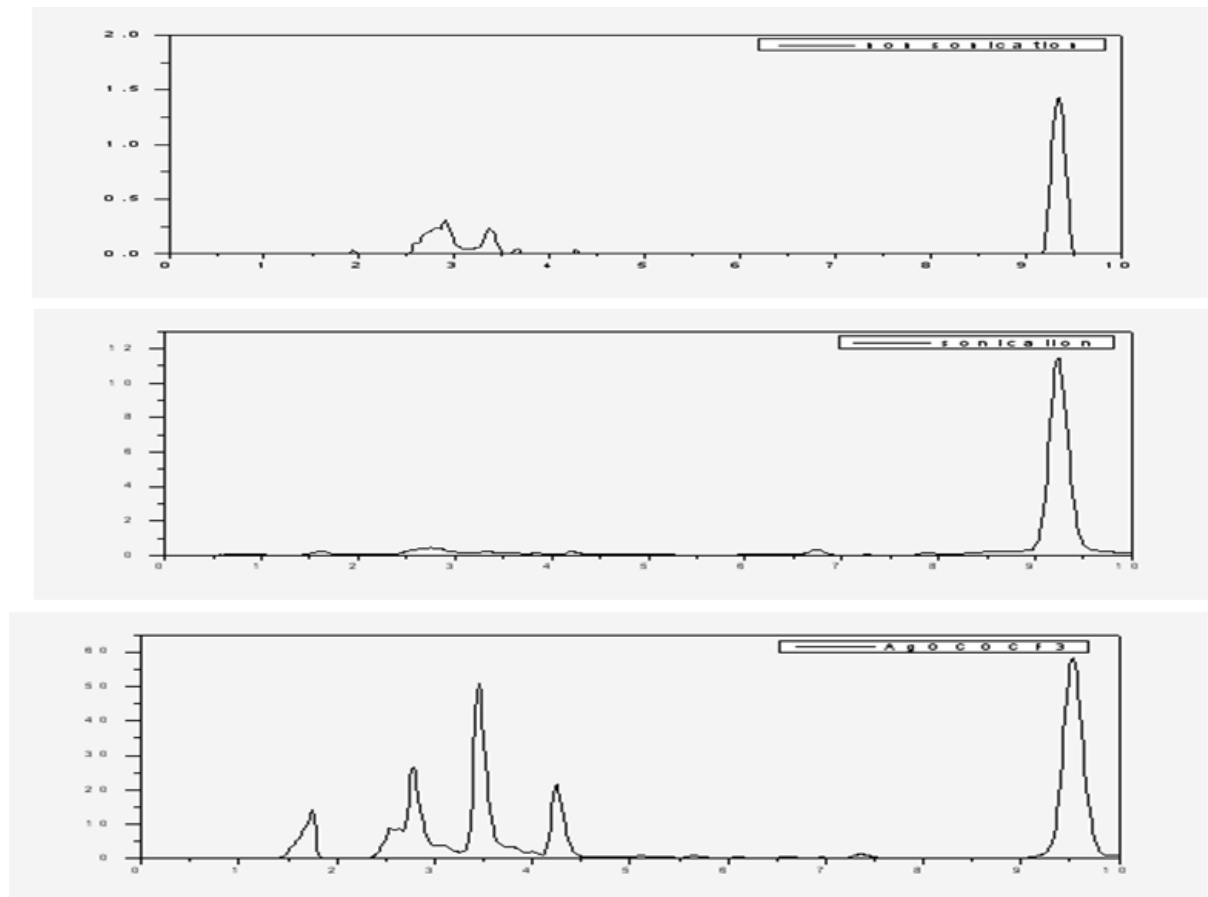


Figure 1. 초음파 및 전구체에 따른 결과물 변화

결론

새로운 청색 인광물질로 연구되었던 $Ir(pmb)_3$ (Iridium(III) Tris(1-phenyl-3-methylbenzimidazolin-2-ylidene- $C,C2\phi$))의 합성 공정상에서 이리듐 다이머를 형성하는 과정에서의 수율이 낮아 전체 수율을 낮게 하였고 최종 결과물의 이성질체들 중에서 원하는 발광특성을 갖는 $fac-Ir(pmb)_3$ 의 선택도가 낮아서 전체 공정 효율이 낮았다. 본 연구에서 초음파 분위기에서 합성을 하고 전구체를 바꾸어 보면서 수율 및 선택도의 변화를 살펴보고, 실제로 이리듐 다이머 형성 공정에서의 수율이 초음파영향에 의해 2배 가까이 향상됨을 확인 하였다. 하지만 초음파로 인해 최종 결과물에서 성질체의 선택도는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 또한 전구체를 변화시켜서 수율은 감소하였지만 2단계의 공정을 1단계로 단축시킬 수 있는 가능성을 보였다.

Acknowledgement

이 연구는 고려대학교와 LG.Philips LCD의 산학 협동 프로그램의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] M.A. Baldo, S. Lamansky, P.E. Burrows, M.E. Thompson, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1998) 4.
- [2] T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R. J. Holmes, S. R. Forrest, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 7992.
- [3] S. Harkal, F. Rataboul, A. Zapf, C. Fuhrmann, T. Riermeier, A. Monsees, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 1742
- [4] Z. Lu, R. J. Twieg, S. D. Huang, *Tetrahedron Letters.* 44 (2003) 6289