

반응 조건에 따른 이리듐계 인광 물질 수율 변화 연구

유홍정, 박관휘, 김성현*

고려대학교

(kimsh@korea.ac.kr*)

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

Hong Jeong Yu, Kwanhwi Park and 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,C₂ϕ))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 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 Iodomethane 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 교

반시킨다. 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 $\text{Ag}(\text{OCOCF}_3)$ 를 첨가 하여 반복 실험하였다.

결과 및 토론

1. 내부초음파 장비 제작

과거 외부에 오일 배스를 이용한 초음파 도입 합성방법의 수율 향상 효과를 기본으로 초음파 도입장치를 내부에 위치 시킬 수 있는 stainless steel 재질의 반응기를 제작하여 온도조절을 외부 controller를 이용 할 수 있다.

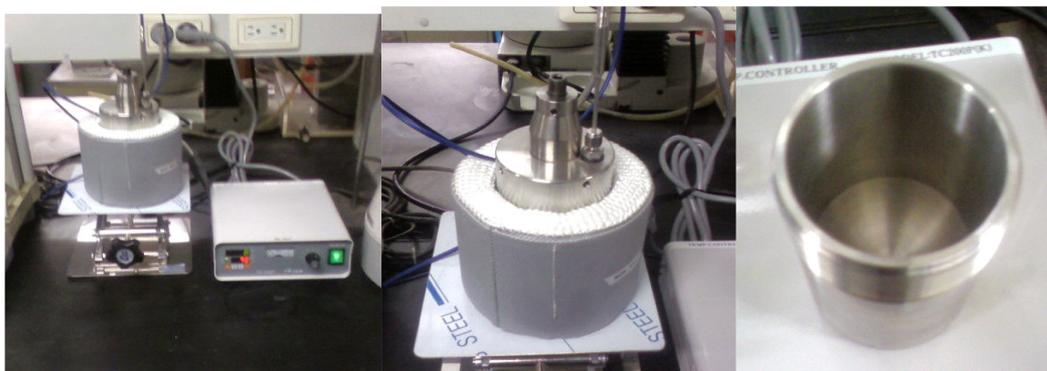
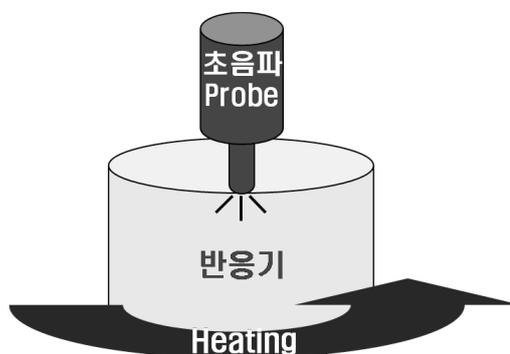


Figure 1. 내·외부 초음파 반응기

2. 수열에서의 초음파 영향

초음파를 사용한 실험 결과가 기존 조건(reflux)의 실험결과와 비교하여 반응 시간과 수율 측면에서 향상됨을 볼 수가 있다. 특히 이리듐 다이머 합성 실험 (3)의 경우 이리듐과 리간드의 탄소원자 간의 결합력($\text{Ir}[\text{C}\wedge\text{C}]$)이 낮아서 기존의 이리듐 complex의 이리듐과 질소원자 간의 결합($\text{Ir}[\text{C}\wedge\text{N}]$)반응 보다 수열이 낮게 나온다고 예상된다. 이러한 낮은 수열의 반응을 초음파를 이용하면서 결합을 용이하게 하고 반응 효율을 향상시켜 수율의 향상을 얻었다. 또한 초음파의 세기를 증가함에 따라서 반응 전환율이 증가할 뿐만 아니라 Ir-dimer 형성을 증가 시켜 선택도 역시 증가 시켰다. 내부

초음파를 이용할 경우 초음파 세기가 외부의 실리콘 오일을 통과하면서 감소하는 현상이 없어지고 조금 더 수율 향상을 보였다.

초음파 probe가 내부에 존재시 내부 압력과 온도 상승의 문제로 225W/m² 이상에서는 과부하가 걸려 반응을 수행하지 못하였다.

표 1. 각 실험 단계에서의 수율 변화

	초음파 세기	75 W/m ²	150 W/m ²	225 W/m ²	300 W/m ²	375 W/m ²	450 W/m ²
외부 초음파	Ir-dimer conversion	60.8%	65.7%	69.4%	70.8%	73.2%	79.2%
	Ir-dimer selectivity	14.4%	17.93%	23.2%	43.4%	64.7%	68.3%
	Yield	8.75%	11.7%	16.1%	30.7%	47.3%	54.1%
내부 초음파	Ir-dimer conversion	65.8%	65.7%	69.7%	-	-	-
	Ir-dimer selectivity	24.4%	26.9%	30.2%	-	-	-
	Yield	16.05%	17.7%	21.1%	-	-	-

3. glycerol 고온 반응 결과

과거 Ir(ppy)₃ 물질의 합성 반응에서 glycerol을 solvent 로 한 고온 반응 (180~200°C)에서 dimer 합성 step을 거치지 않고 trimer 합성이 가능했던 점을 착안하여 Ir(pmb)₃ 합성 반응에서도 같은 방식으로 고온 반응을 수행한다.

반응을 진행하면서 현재 Ir(pmb)₃ 합성방법을 이용한 반응법과 Ir(ppy)₃ 합성 반응 참고 문헌에서 나온 방법을 병행하여 각 반응 별로 어떤 결과물이 합성되고 특히 fac-, mer- isomer 의 선택도의 변화가 있는 지를 파악한다.

합성 반응의 반응물로 3가지 합성 방법으로 합성하였는데 각각 다음과 같다.

1. IrCl₃·3H₂O + Ag₂O + pmbI at 200°C for 24hr
2. IrCl₃·3H₂O + AgOCOCF₃ + pmbI at 200°C for 24hr
3. Ir(acac)₃ + pmbI at 180°C for 24hr

각 반응 방법별 결과물을 얻어 문헌상의 방법으로 물을 첨가하여 침전시키려 시도하였으나 침전이 일어나지 않아 고형화하여 수율 측정하는 것이 아직 진행되지 못하였다. 반응 결과물에 UV램프를 조사하여 발광특성을 보이는 것을 확인하였다. (figure 2) solvent인 glycerol을 제거하는 것이 용이하지 않아 다른 solvent로 dichloromethane, acetonitrile 등) 추출을 하여 HPLC 분석을 하였다. 추출을통하여서도 glycerol이 남아 있어서 고형화를 얻지 못 하였다.

figure 2 서 보이는 HPLC 분석 결과 과거의 trimer isomer 들의 peak 위치보다 약간씩의 차이를 보였다. Solvent 내의 glycerol이 용리액과 섞이면서 peak의 이동을 야기시킨 것으로 예상된다. Glycerol의 제거 및 다른 solvent를 이용한 고온 반응 합성을 진행하여 각 반응 조건에 따른 수율 및 이성질체 선택도의 변화를 분석할 계획이다.

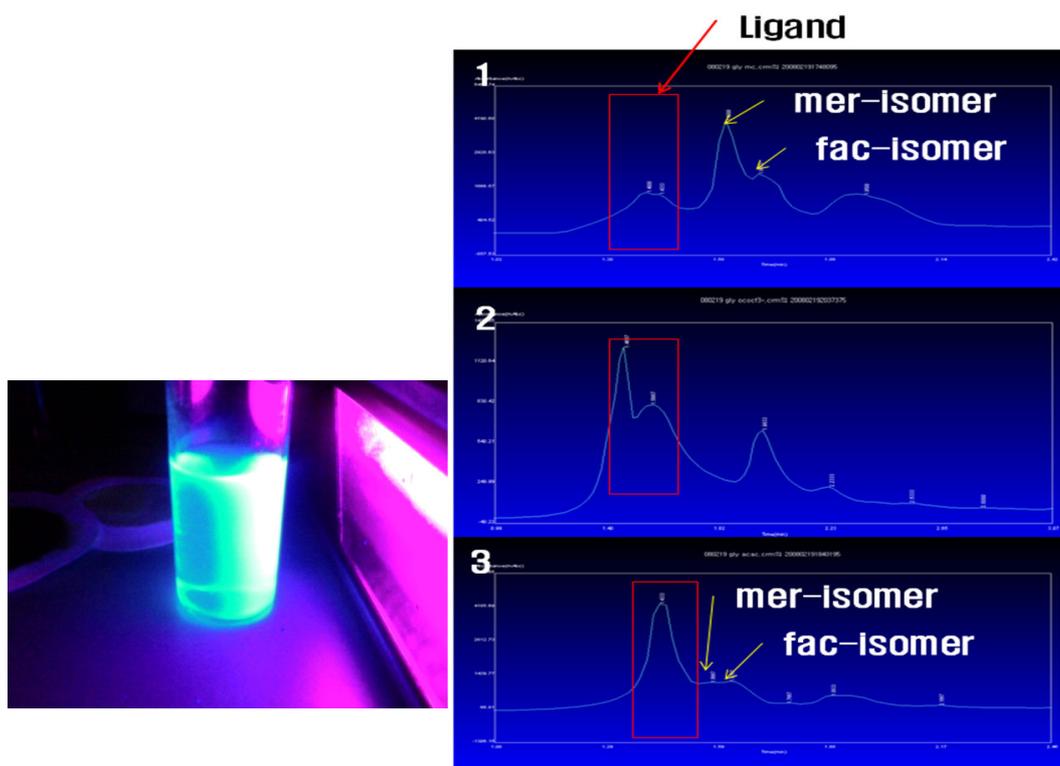


Figure 2. 결과물의 발광 특성 및 반응시간에 따른 Ir-dimer 선택도 변화
(HPLC C18 eluent : Acetonitrile 90% H₂O 10% 유속 1ml/min)

결론

새로운 청색 인광물질로 연구되었던 Ir(pmb)₃ (Iridium(III) Tris(1-phenyl-3-methylbenzimidazolin-2-ylidene-*C,C2ϕ*))의 합성 공정상에서 이리듐 다이머를 형성하는 과정에서의 수율이 낮아 전체 수율을 낮게 하였고 최종 결과물의 이성질체들 중에서 원하는 발광특성을 갖는 fac-Ir(pmb)₃의 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 초음파 영향에 의해 2배 가까이 향상됨을 확인 하였다. 또한 고온 반응을 병행하여 전구체를 변화에 따른 수율 측정을 시도 하였고 결과물의 발광특성을 확인하여 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