

## 초음파를 이용한 유기인광재료 합성공정상의 효율 향상을 위한 연구

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

## 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<sup>2'</sup>]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.

여기에 FIrpic의 ppy 리간드 구조를 개선한 FMeIrpic (Iridium(III)bis[2-(2',4'- difluorophenyl )-4-methyl pyridinato-N,C<sup>2'</sup>]picolinate)을 합성하는 공정상에서 초음파를 도입 시켜서 기존 반응 방법과 비교하고, 그에 따른 반응 시간을 단축시키고 수율을 향상시켰다.

## 실험

## (1) 2-(2,4-difluorophenyl)-4-methylpyridine 합성 (ligand)

2-브로모-4-메틸피리딘(10mmol), 2,4-디플루오로페닐보론산(2,4-difluorophenylboronic acid)(12mmol), P(Ph)<sub>3</sub>, 팔라듐 아세테이트(0.25mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(50ml)을 dimethoxyethane에 첨가하고 질소를 퍼지하면서 약 18시간동안 가열하며 교반하였다. 수용액상은 에틸아세테이트를 이용하여 추출하고, 이를 물과 NaCl로 세척하였다. 상기 결과물을 감압증류로 용매를 제거한 후 메틸렌 클로라이드를 용리액으로 사용하는 실리카겔 컬럼 크로마토그래피를 실시하여 액체 물질을 얻은 후 진공오븐에서 3시간 정도 건조하여 화합물을 얻었다.

(2) (F<sub>2</sub>Meppy)<sub>2</sub>Ir(I-Cl)Ir(F<sub>2</sub>Meppy)<sub>2</sub> 합성 (Ir-dimer)

2-에톡시에탄올(100ml)에 질소 가스를 주입하며 30분간 교반한 뒤에 이리듐 클로라이드 하이드로클로라이드수화물(Iridiumchloride hydrochloride hydrate)(4mmol)과 2-(2,4-difluorophenyl)-4-methylpyridine(10mmol)을 넣고 12시간 동안 질소조건하에서 가열하며 교반하였다. 상기 결과물에 HCl을 첨가하고 여과한 뒤 HCl과 물, 메탄올을 이용하여 세척하였다. 진공오븐에서 3시간 정도 건조하여 이리듐 다이머 착화물을 얻었다.

(3) Iridium(III)bis[2-(2',4'- difluorophenyl )-4-methylpyridinato-N,C<sup>2'</sup>]picolinate) 합성

1. 2-에톡시에탄올(60ml)에 질소를 주입하여 교반한 후 이리듐 다이머 착화물(1mmol)과 피콜린산(picolinic acid)(5mmol)을 넣고, 염기로 2N K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(20ml)을 첨가하였다. 질소 대기에서 48시간동안 가열하며 교반하였다. 상기 결과물에 물을 첨가하고 여과한 후 물을 이용하여 세척하였다. 진공오븐에서 3시간 정도 건조하여 FMeIrpic을 얻었다.

2. THF(terahydrofuran)(60ml)에 질소를 주입하여 교반한 후 이리듐 다이머 착화물(1mmol)과 피콜린산(picolinic acid)(5mmol)을 넣고, 염기로 Ag(OCOCF<sub>3</sub>)(2mmol)을 첨가하였다. 질소 대기에서 10시간동안 가열하면서 교반하였다. 상기 결과물에 물을 첨가하고 여과한 뒤 물을 이용하여 세척하였다. 진공오븐에서 3시간 정도 건조하여 FMeIrpic을 얻었다.

#### (4) 초음파를 이용

위에서 언급한 각 실험을 초음파를 이용해 반복하였다.

### 결과 및 토론

#### 1. 초음파 영향

표 1.에서 보이는 것과 같이 초음파를 사용한 실험 결과가 반응 시간과 수율 측면에서 향상됨을 볼 수가 있다. 실험(1)에서는 전환율과 선택도는 크게 향상되지 않았으나 반응 시간이 단축되는 것을 보인다. 또한 실험(2)와 실험(3)에서 반응물인 IrCl<sub>3</sub>와 Ir-dimer의 용매에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 초음파가 용해되지 않은 미반응물의 분산성을 향상시켜주고 반응site로의 이동을 용이하게 해줌으로써 전환율이 눈에 띄게 향상됨을 볼 수 있다.

표 1. 각 실험 단계에서의 수율 변화

Step	Ultrasound		Temperature ( °C )	Time ( hr )	Conversion ( % )	Selectivity ( % )	Yield ( % )
1	Yes		70 °C	12	80.1	98.32	78.75
1	No		70 °C	18	79.8	94.81	75.65
2	Yes		175 °C	12	79.66	84.32	67.17
2	No		175 °C	12	65.66	76.82	43.48
3	Yes	Ag 반응	175 °C	12	79.51	93.71	74.50
3	No	Ag 반응	175 °C	12	63.06	93.69	59.08
3	No	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 반응	175 °C	12	26.51	97.83	25.93

#### 2. 실험(2)에서 반응물 비율에 따른 영향

실험(2)에서 반응물로 사용되는 IrCl<sub>3</sub>와 ligand 의 이론 양론비는 1:2(IrCl<sub>3</sub> : F2Meppy).이다. 보편적으로 ligand의 비를 증가시켜줄수록 전환율은 증가하는데 그에따라서 선택도는 감소하는 경향을 보인다. 실제 반응에서 IrCl<sub>3</sub>의 가격이 매우 높아 높은 전환율을 원하지만 ligand 역시 합성을 통해서 얻을 수 있기 때문에 전환율을 높이기 위해 무조건 ligand

양을 증가시키기에는 전체 반응 효율이 떨어졌다. Figure 1.에서 볼 수 있듯이  $n$  ( $\text{IrCl}_3 / \text{F}_2\text{Meppy}$ )에 따른 전환율과 선택도의 변화를 보고 이를 최적화 할 수 있는 조건을 찾았다. 그 값이 0.46이다.

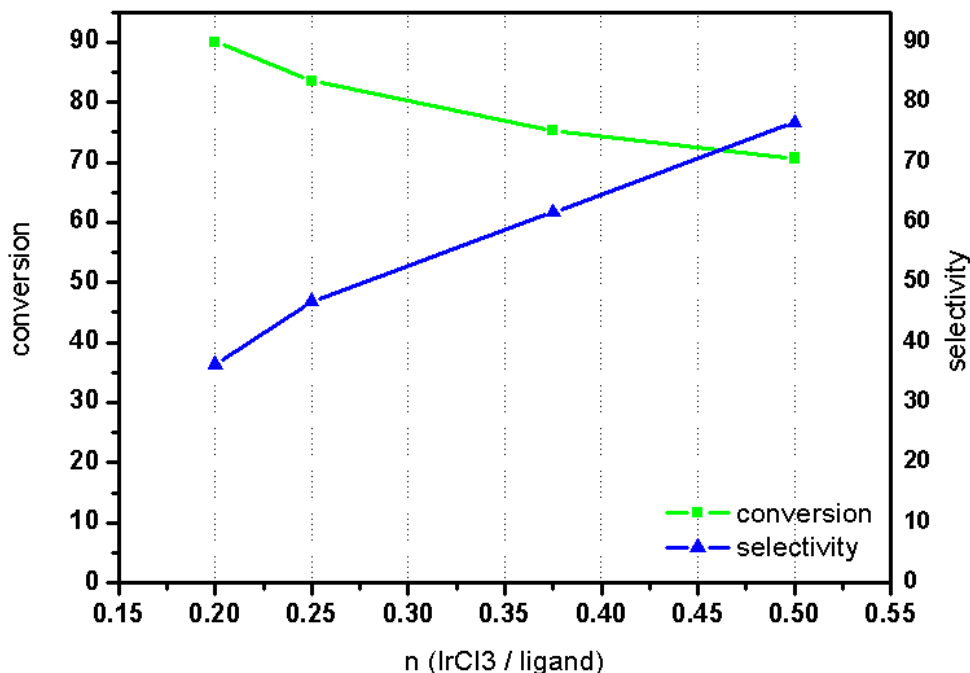


Figure 1. Influence of  $n$  ( $\text{IrCl}_3 / \text{F}_2\text{Meppy}$ ) in step 2

### 결론

기존의  $\text{FIrpic}$ 의  $\text{ppy}$ 리간드를 개선한  $\text{FMeIrpic}(\text{Iridium(III)bis}[2-(2',4'\text{-difluorophenyl})-4\text{-methyl pyridinato-N,C}^2\text{']picolinate})$ 을 합성하는 반응에서 초음파를 도입시켜 기존반응의 반응 시간 및 수율을 비교해보았다. 초음파의 영향으로 반응물의 이동이 용이해지고 분산성이 좋아져서 반응시간은 단축되고 수율이 향상됨을 예상할 수 있었고 확인해보았다.

또한 실험(2)에서 반응물의 비율  $n$  ( $\text{IrCl}_3 / \text{F}_2\text{Meppy}$ )에 따른 전환율과 선택도의 변화를 살펴보고 반응의 최적 조건을 찾았다.

### Acknowledgement

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

### References

- J.K. Lee, D. Yoo, M.F. Rubner, Chem. Mater. 9 (1997) 1710.
- F.G. Gao, A. Bard, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 7426.
- Y. Li, Y. Liu, J. Guo, F. Wu, W. Tian, B. Li, Y. Wang, Synth. Met. 118 (2001) 175.

- 삼성에스디아이, 한국특허 공개번호 2005-0053994 (2005)  
C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 24  
V.V. Boldyrev, *Ultrasonics Sonochemistry* 2 (1995) S143  
Y. Zhao, R. Feng, Y. Shi, M. Hu, *Ultrasonics Sonochemistry* 12 (2005) 173  
I. R. Laskar, S. Hsu, T. Chen, *Polyhedron* 24 (2005) 189  
P. Coppo, E. A. Plummer, L. De Cola, *Chem. Commun.* (2004), 1774  
P. Zhang, M. Yang, X. Lu, P. Han, *Chem. Eng. J.* (2006) in press