

Iridium complex 합성 반응상의 초음파 세기에 따른 선택도 변화

유홍정, 박관휘, 김성현*
고려대학교 화공생명공학과
(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 이리튬 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,C2₆))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 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-methylbenzimidazolin-2-ylidene-C,C2ϕ), 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)₃과 fac-Ir(pmb)₃로 분리 한다.

같은 과정의 실험을 초음파 분위기에서 반복하였다.

결과 및 토론

1. 수열에서의 초음파 영향

초음파를 사용한 실험 결과가 기존 조건의 실험결과와 비교하여 반응 시간과 수율 측면에서 향상됨을 볼 수가 있다. 특히 이리듐 다이머 합성 실험 (3)의 경우 이리듐과 리간드의 탄소원자 간의 결합력(Ir[C \wedge C])이 낮아서 기존의 이리듐 complex의 이리듐과 질소원자 간의 결합(Ir[C \wedge N])반응 보다 수율이 낮게 나온다고 예상된다.[2] 이러한 낮은 수율의 반응을 초음파를 이용하면서 결합을 용이하게 하고 반응 효율을 향상시켜 수율의 향상을 얻었다. 또한 초음파의 세기를 증가함에 따라서 반응 전환율이 증가할 뿐만 아니라 dimer 형성을 증가 시켜 선택도 역시 증가 시켰다.

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
Ir-dimer conversion	30.7%	54.1%	69.4%	70.8%	73.2%	79.2%
Ir-dimer selectivity	4.4%	7.93%	13.2%	43.4%	64.7%	68.3%

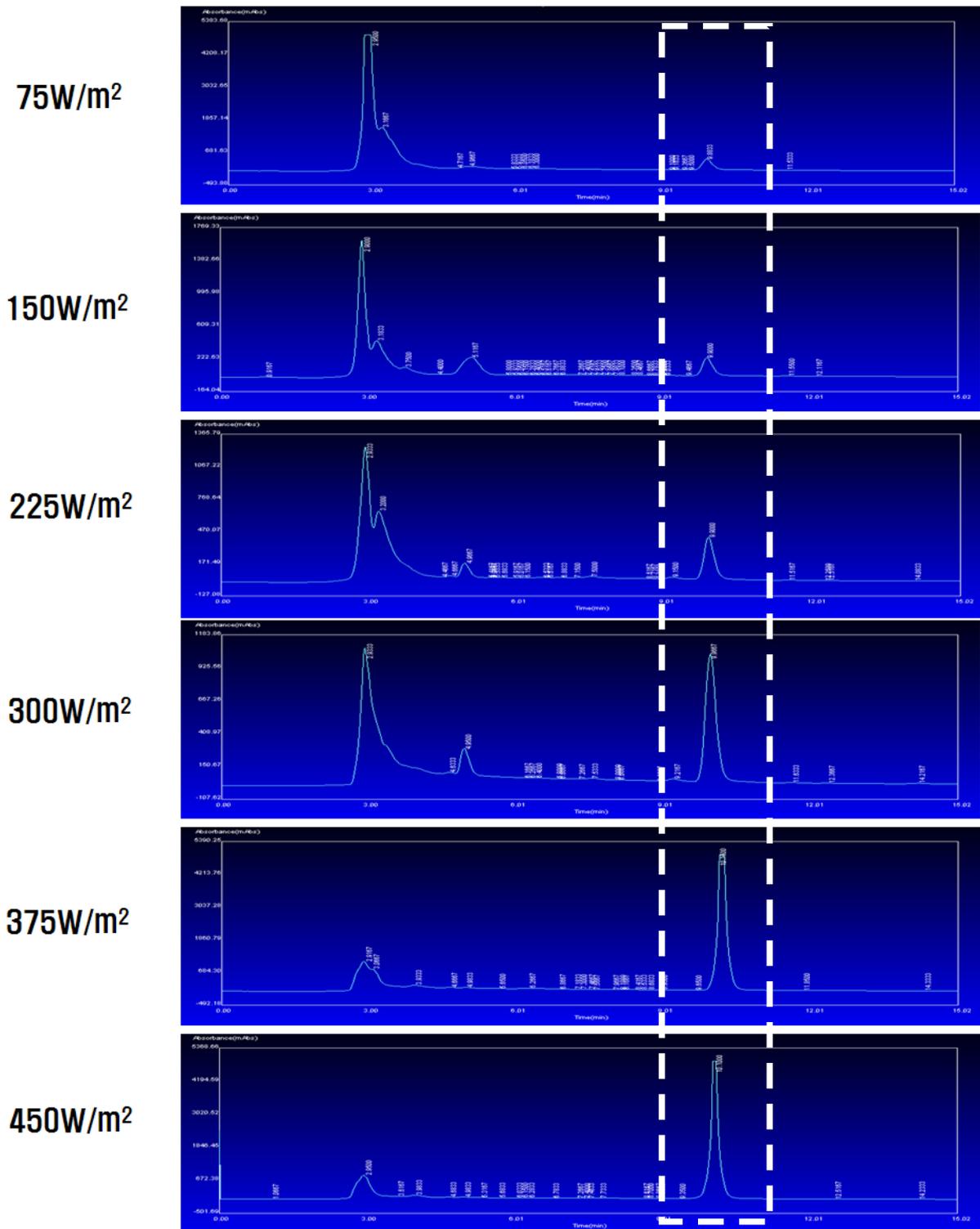


Figure 1. 초음파 세기변화에 따른 선택도 변화

2. 반응 시간에 따른 수율 변화

초음파의 영향뿐만 아니라 반응 시간을 늘렸을 때 변화하는 전환율 및 선택도 변화를 측정하였다. Fig. 2. 와 같이 시간을 기준 24시간부터 192시간까지 48시간 간격으로 측

정하여 보았을때 기존 방법으로 수행한 실험 결과는 전환율 및 선택도가 48시간 이후부터 거의 일정하게 수렴하는 것을 볼 수가 있다.

초음파를 이용한 실험 결과 역시 48시간 이후부터 수렴하며 초음파를 이용한 실험에서의 수율이 기존방법보다 최대 3배 증가함을 알 수가 있다.

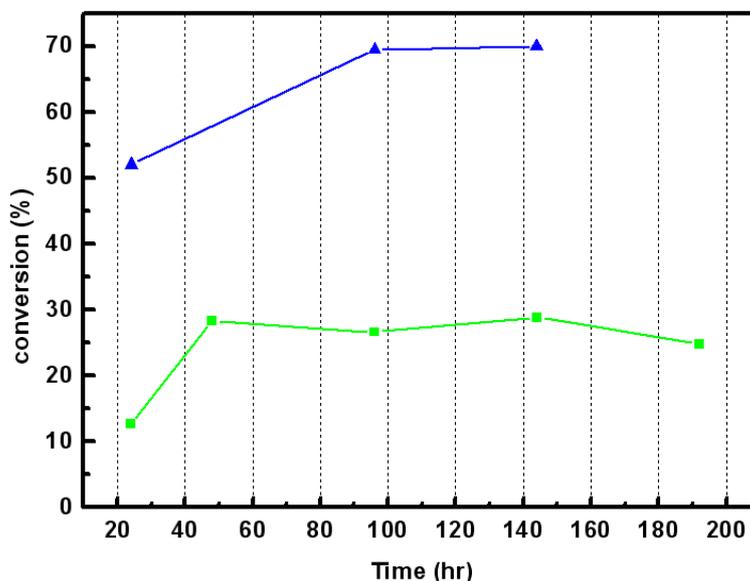


Figure 2. 시간에 따른 전환율 변화

결론

새로운 청색 인광물질로 연구되었던 $\text{Ir}(\text{pmb})_3$ (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 $\text{fac-}\text{Ir}(\text{pmb})_3$ 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 초음파 영향에 의해 2배 가까이 향상됨을 확인 하였다. 하지만 초음파로 인해 최종 결과물에서 이성질체의 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