

# 9-Arylated Carbazole을 주리간드로 사용하는 Heteroleptic Iridium(III) 착물의 합성과 분광학적 특성

오세환 · 염을균 · 김영훈 · 임영재 · 허정석<sup>†</sup> · 김영준<sup>†</sup>

충남대학교 자연과학대학 화학과  
(2021년 2월 17일 접수, 2021년 3월 15일 수정, 2021년 3월 15일 채택)

## Synthesis and Photoluminescence Properties of Heteroleptic 9-Arylated Carbazole Iridium(III) Complexes

Se Hwan Oh, Eul Kgun Yum, Younghoon Kim, Yung-Jae Im, Jungseok Heo<sup>†</sup> and Yeong-Joon Kim<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea  
(Received February 17, 2021; Revised March 15, 2021; Accepted March 15, 2021)

### 초 록

Cu(I) 촉매를 사용하여 열반응을 이용한 *N*-heteroaryl carbazole을 합성하였고 이를 새로운 heteroleptic Ir(III) 착물 합성을 위한 주리간드로 사용하였다. 새로운 Ir(III) 착물은 일반적인 Ir(III) 착물이 가지는 5각 고리가 아닌 6각 고리를 주리간드와 Ir 금속 결합 사이에서 형성하는 것으로 X-ray 단결정구조를 통해 확인할 수 있었다. 합성한 Ir(III) 착물들은 좋은 인광 특성을 나타내므로 OLED 발광층 재료물질로의 가능성을 보여주었다. 주리간드와 보조리간드 변화에 따른 분광학적 특성을 고찰하였는데 PL 최대 발광 파장( $\lambda_{max}$ ) 변화는 보조리간드가 Ir 금속과 더 강한 결합을 만들수록 단과장 쪽으로 이동하는 것을 발견하였다. 또한, 주리간드에 대해서는 Ir-N 결합을 만드는 헤테로아릴 그룹의 아로마틱 고리 전자밀도가 커질수록 단과장 쪽으로 이동하는 경향이 있는 것을 알 수 있었다.

### Abstract

*N*-Heteroaryl carbazoles were synthesized with thermal heating in the presence of Cu(I) catalyst and used as main ligands for the preparation of heteroleptic Ir(III) complexes. In these Ir(III) complexes, 6-membered ring structures of Ir-ligand chelation were found by single crystal X-ray diffraction. The blue shift of photoluminescence for Ir(III) complexes was observed in the case of the strong bond formation between Ir and ancillary ligands. It also has been clearly shown that the higher electron density of heteroaryl aromatic ring influenced shorter maximum photoluminescence wavelength ( $\lambda_{max}$ ) of Ir(III) complexes. Since the new Ir(III) complexes showed good phosphorescent emission, they could be potentially used as OLED materials in the emission Layer.

**Keywords:** *N*-heteroaryl carbazoles, OLED materials, Heteroleptic Ir(III) complexes, Photoluminescence

## 1. 서 론

최근 organic light-emitting diode (OLED)가 휴대전화나 디지털카메라, TV 및 스마트조명 등의 display panel 산업과 친환경 조명기구의 필수적인 소재로서 각광을 받고 있다. OLED 화면은 액정화면장치(LCD)와 달리 소자자체가 직접 발광하고, 저전압에서 작동이 가능하며, 투명한 화면장치도 가능하고, 종이처럼 말아 간편하게 휴대 가능한 플렉서블 디스플레이 등 광범위하게 산업에 이용될 수 있으며 정

보화 사회가 심화됨에 따라 미래 산업에 적용하기 위한 가볍고 얇으며 휴대가 편리한 표시장치에 대한 필요성이 나날이 증대되고 있다[1,2].

OLED 소자구조는 Figure 1에서 보는 바와 같이 일반적으로 정공주입층(HIL, hole injection layer), 정공수송층(HTL, hole transport layer), 전자주입층(EIL, electron transport layer), 전자수송층(ETL, electron transport layer), 발광층(EML, emission layer)로 구성되어있으며 주입된 전자와 정공은 발광층에서 결합하면서 빛이 나오도록 소자가 설계되어 있다.

초기 OLED 연구에서는 발광물질을 형광을 기초로 이루어졌으나 단 순히 스핀 다중도만 고려하면 두 스핀이 대칭으로 배열하는 스핀 양자수가 0인 단일항 엑시톤(singlet exciton,  $S_1$ )과 두 스핀이 반대 방향으로 배열하는 스핀 양자수가 1인 삼중항 엑시톤(triplet exciton,  $T_1$ )이 1 : 3의 비율로 생성된다. 형광에서는 단일항 엑시톤(singlet exciton,

<sup>†</sup> Corresponding Author: Chungnam National University,  
Department of Chemistry, Daejeon 34134, Korea  
Tel: J. Heo: -82-42-821-5479, Y.-J. Kim: -82-42-821-5476  
e-mail: J. Heo: jungseokheo@cnu.ac.kr, Y.-J. Kim: y2kim@cnu.ac.kr

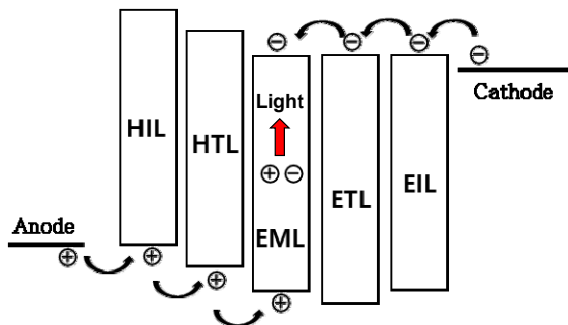


Figure 1. Basic structure of OLED device.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 시약

본 실험에서 합성한 생성물의 구조분석은 핵자기 공명 스펙트럼을 사용하였는데 충남대학교 공동실험실습관이 보유하고 있는 JNM-AL400 기기를 사용하였다. NMR solvent는 Merck사의  $CDCl_3$ 와  $DMSO-d_6$ 를 사용하였으며, TMS (tetramethylsilane)를 내부표준물질로 사용하고 화학적 이동( $\delta$ )을 ppm단위로 표시하였다. GC-MS spectra는 Shimadzu QP-1000 GC-MS (CNU Chemistry Core Facility)를 사용하였다. 원소 분석은 충남대학교 공동실험실습관이 보유하고 있는 Thermo Scientific 사 FLASH 2000 모델로 수행하였다. 흡광과 발광스펙트럼은 각각 Mecasys사의 Optizen POP UV/vis spectrophotometer와 HORIBA사의 Fluoromax-4 spectrofluorometer 기기를 사용하여 얻었다. X-ray 결정 구조해석은 Bruker SMART CCD-based diffractometer를 사용하였다. 본 실험에 사용된 시약은 Aldrich, TCI, Junsei, Acros 등(외산)의 시약을 정제 없이 사용하였고, 판매하지 않는 시약은 합성하여 사용하였다.

### 2.2. 리간드의 합성

#### 2.2.1. 주리간드의 합성[19,20]

##### 2.2.1.1. 9-(Pyridin-2-yl)-9H-carbazole (Ia)

9H-carbazole 2.9 g (17.44 mmol, 1 eq), 2-bromopyridine 2.75 g (17.44 mmol, 1eq),  $CsCO_3$  (5.7 g, 17.44 mmol, 1 eq),  $CuI$  0.33 g (0.1 mmol, 10 mol%),  $LiCl$  0.74 g (17.44 mmol, 1 eq)를 seal tube에 넣은 후 DMF 30 mL를 넣고, 160 °C oil bath에서 48 h 동안 반응시켰다. 반응종결 후  $NH_4Cl$  포화 수용액과 ethyl acetate를 이용하여 extraction 하였다. 유기층을  $MgSO_4$ 로 건조한 후 농축한 다음 column을 이용하여 분리하여 3 g (yield: 71%)을 얻었다.

mp. 89-91 °C

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.71 (d, 1H,  $J = 1.6$  Hz), 8.11 (d, 2H,  $J = 7.6$  Hz), 7.89 (td, 1H,  $J = 7.6, 1.6$  Hz), 7.82 (d, 2H,  $J = 4.0$  Hz), 7.61 (d, 1H,  $J = 4.4$  Hz), 7.42 (t, 2H,  $J = 7.2$  Hz), 7.29 (m, 3H)

$^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  151.76, 149.56, 139.51, 138.46, 126.18, 124.27, 121.19, 120.88, 120.16, 119.06, 111.07

MS  $m/z$  (relative intensity): 244.1 (M+, 100), 242.9 (73), 241.7 (10), 121.5 (13)

Anal. Calcd for  $C_{17}H_{12}N_2$ : C, 83.58; H, 4.95; N, 11.47. Found: C, 83.34; H, 4.86; N, 11.96

##### 2.2.1.2. 9-(pyrimidine-2-yl)-9H-carbazole (Ib)

Ia 합성과 같은 방법으로 9H-carbazole과 2-bromopyrimidine의 반응으로부터 61%의 수율로 얻을 수 있었다.

mp. 112 °C

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.83 (m, 4H), 8.06 (d, 2H,  $J = 7.6$  Hz), 7.50 (t, 2H,  $J = 7.6, 1.6$  Hz), 7.36 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz), 7.08 (t, 1H,  $J = 4.8$  Hz)

$^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  157.9, 139.1, 126.6, 125.8, 122.4, 119.5, 116.2, 116.0

##### 2.2.1.3. 9-(4-Methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole (Ic)

Ia 합성과 같은 방법으로 9H-carbazole과 2-bromo-4-methylpyridine의 반응으로부터 50%의 수율로 얻을 수 있었다.

$S_1$ )만 이용되고 삼중항 엑시톤(triplet exciton,  $T_1$ )을 이용하지 못하는 한계를 갖게 된다. 하지만 1998 년 Ma 그룹 연구자들에 의하여 처음으로 Os 유기금속 화합물의 들뜬 상태의 metal-ligand charge-transfer (MLCT)를 통하여 삼중항 엑시톤(triplet exciton,  $T_1$ )으로부터 EL을 관찰하였다[3]. 한편 Forrest 그룹에서는 Pt 금속을 가지는 인광 유기 발광 다이오드(PHOLED)를 이용하여 매우 높은 효율의 인광을 보여주었다[4]. 같은 그룹에서 인광발광재료를 이용하여 75%의 삼중항 여기자와 25%의 단일항 여기자를 계간전이를 통하여 모두 발광에 사용하기 때문에 이론적으로 100%의 내부 양자효율을 구현하는 것이 가능하다는 것을 발표하였다[5]. 높은 효율의 OLED 소재의 높은 효율을 조명과 디스플레이 산업에서 적용하기 위하여 가장 중요한 도전 과제 중의 하나는 단일항과 삼중항의 엑시톤(exciton)을 100% 빛에너지로 전환할 수 있는 광전자 특성을 가지는 작은 분자 발광 물질의 고안과 합성이다[6].

다양한 유기금속화합물의 형성은 무기금속과 유기 리간드의 상호 작용에 따라 독특한 광학적 특성을 나타낸다. 특히 유기 리간드의 구조의 변형을 통하여 분자 레벨에서의 금속과 리간드간의 상호작용을 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이들 유기금속 착물을 막막에 적용하여 발광물질, 태양광, 광전자 공학뿐만 아니라 화학과 생물학적 센서에도 응용이 가능하다[7]. 최근까지 금속을 포함하는 인광물질 중에서 Ir(III) 화합물이 상대적으로 짧은 삼중상태의 수명과 높은 광양자수율을 보여주고 있어 인광을 이용한 발광물질로 매우 큰 유용성을 나타내므로 실제로 발광층 재료물질로 적용되고 있다[8-11].

유기분자 중 카바졸은 헤테로 고리 화합물로서 쉽게 작용기 변환이 용이하며, 좋은 정공(hole) 전이성질과 열 안정성 때문에 가장 널리 쓰이는 화합물 구조의 하나이다. OLED에 사용되는 카바졸은 직접적인 발광체로서의 역할, 전자의 host-gest 역할, 카바졸의 구조변형을 통한 형광, 인광 및 지연형광에 의한 발광효율의 최적화 등에 많은 연구가 진행되고 있다[12-16]. 유기 Ir 인광재료물질을 합성하기 위하여서는 중성의 Ir(III) 할라이드와 헤테로고리화합물들을 사용하며 세 개의 주리간드를 포함하는 homoleptic Ir(III) 화합물 형태 혹은 두 개의 주리간드와 한 개의 보조리간드를 포함하는 heteroleptic Ir(III) 화합물 형태의 두 가지 종류가 이용되고 있다. 화학적으로 금속에 주리간드나 보조리간드의 변화는 유기 Ir(III) 화합물의 광 흡수 특성의 조절뿐만 아니라 발광색의 조절에도 매우 효율적인 것으로 알려져 있다[7,9,17,18]. 본 연구실에서 확립된 구리 금속을 이용한 카바졸 유도체 합성법을 이용한 카바졸 유도체를 합성하여 주리간드로 사용하고 3,5-diarylated 1,2,4-triazole 유도체를 보조리간드로 이용한 새로운 heteroleptic Ir(III) 화합물의 합성을 소개하고 합성된 유기-Ir(III) 화합물들에 대한 구조적 특징과 분광학적 특징을 고찰하고자 한다.

mp. 75~77 °C

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.55 (s, 1H, J = 4.8 Hz), 8.10 (d, 2H, J = 7.6 Hz), 7.80 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.43 (td, 3H, J = 7.6, 1.6 Hz), 7.30 (td, 2H, J = 7.6, 0.8 Hz), 7.10 (dd, 1H, J = 4.8, 0.8 Hz), 2.5 (s, 3H)

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 151.7, 149.9, 149.2, 139.5, 126.1, 124.1, 122.4, 120.7, 120.1, 119.7, 111.1, 21.2

## 2.2.2. 보조리간드의 합성[17,21]

### 2.2.2.1. (Pyridine-2-yl)amidrazone

2-Cyanopyridine (3 g, 29 mmol), hydrazine monohydrate (1.6 g, 32 mmol)를 flask에 넣고 상온에서 교반한다. 용액이 투명해질 때까지 ethanol을 넣는다. 24 h 교반 후 생성되는 흰색의 고체를 여과하고 물로 세척 후 건조한다.

mp. 94~96 °C

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.50 (d, 1H, J = 4.1 Hz), 8.00 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 7.67 (t, 1H, J = 6.2 Hz), 7.24 (d, 1H, J = 6.2 Hz), 5.39 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.60 (s, 2H, NH<sub>2</sub>)

### 2.2.2.2. 2-(3-phenyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (IIa)

(Pyridine-2-yl)amidrazone (1 g, 7.3 mmol)과 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.773 g, 7.3 mmol)를 flask에 넣고 DMAA (7.5 mL)와 THF (2.5 mL)를 가하여 0 °C에서 교반한다. 다른 flask에 benzoyl chloride (1.03 g, 7.3 mmol)와 DMAA (2.5 mL)를 넣고 이 용액을 amidrazone mixture에 서서히 가한다. 온도를 서서히 상온까지 올린 후 24 h 교반한다. 고체를 filter하고 물과 ethanol로 씻어준다. 이 고체를 건조한 후 ethylene glycol (10 mL)로 200 °C에서 1 h 동안 reflux한다. 상온까지 식힌 후 filter하고 증류수로 씻어주어 흰색의 solid를 68%의 수율로 1.1 g을 얻었다.

mp. 210~213 °C

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.73 (d, 1H, J = 4.3 Hz), 8.18 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 8.10 (d, 1H, J = 7.0 Hz), 8.02 (t, 1H, J = 7.6 Hz), 7.60~7.60 (m, 4H)

### 2.2.2.3. 2-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl) pyridine (IIb)

(Pyridine-2-yl)amidrazone와 3,5-bis(trifluoromethyl)benzoyl chloride (2.02 g, 7.3 mmol)의 반응으로부터 흰색의 고체를 63%의 수율로 얻었다.

mp. 250~253 °C

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.74 (d, 1H, J = 4.8 Hz), 8.60 (s, 2H), 8.23 (m, 2H), 8.03(t, 1H, J = 8.0 Hz), 8.57 (t, 1H, J = 7.6 Hz)

### 2.2.2.4. 2-(3-*p*-tolyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (IIc)

(Pyridine-2-yl)amidrazone과 *p*-toluoyl chloride로부터 흰색의 고체를 50%의 수율로 얻었다.

mp. 246~248 °C

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.72 (d, 1H, J = 4.8 Hz), 8.16 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 8.00 (m, 3H), 7.53 (dd, 1H, J = 7.0, 5.3 Hz), 7.32 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 3.36 (br, 1H), 2.37 (s, 3H)

### 2.2.2.5. 2-(3-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (IId)

(Pyridine-2-yl)amidrazone과 4-ethoxybenzoyl chloride로부터 흰색의

고체를 57%의 수율로 얻었다.

mp. 183~186 °C

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.68 (d, 1H, J = 4.4 Hz), 8.14 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 8.00 (m, 3H), 7.49 (dd, 1H, J = 5.8, 5.4 Hz), 7.05 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 3.80(s, 3H)

### 2.2.2.6. 2-(3-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (IIe)

(Pyridine-2-yl)amidrazone과 4-ethoxybenzoyl chloride로부터 흰색의 고체를 57%의 수율로 얻었다.

mp. 183~186 °C

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 8.68 (d, 1H, J = 4.4 Hz), 8.14 (d, 1H, J = 7.8 Hz), 8.00 (m, 3H), 7.49 (dd, 1H, J = 5.8, 5.4 Hz), 7.05 (d, 2H, J = 8.5 Hz), 3.80 (s, 3H)

### 2.2.2.7. 2-(3-Phenyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyrazine (IIe)

Flask에 cyanopyrazine (3 g, 29 mmol), hydrazine monohydrate (1.6 g, 32 mmol)를 넣고 상온에서 교반한다. 용액이 투명해질 때 까지 ethanol을 넣는다. 24 h 교반 후 생성되는 흰색의 solid를 filter하고 물로 씻어주어 (Z)-pyrazine-2-carbohydrazonamide를 흰색 고체로 64%의 수율로 2.5 g 얻어 건조하였다.

mp. 116~120 °C

(Z)-pyrazine-2-carbohydrazonamide (1 g, 7.3 mmol)과 benzoyl chloride로부터 화합물 IIa의 합성법과 동일한 방법에 의하여 흰색의 고체를 43%의 수율로 얻었다.

mp. 207~209 °C

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 9.34 (d, 1H, J = 1.6 Hz), 8.78 (d, 2H, J = 2.4 Hz), 8.11 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.52 (m, 3H)

## 2.3. Ir(III) 착물의 합성[17,22]

### 2.3.1. Di-μ-chlorotetrakis[9-(pyrimidin-2-yl)-9H-carbazole] iridium complex의 합성

9-(Pyrimidin-2-yl)-9H-carbazole (1.4 g, 5.7 mmol)을 IrCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (0.85 g, 2.85 mmol)와 2-ethoxyethanol (12 mL)과 H<sub>2</sub>O (4 mL)을 flask에 넣고 24 h 동안 reflux한다. 반응시간이 지나면 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 과량의 물을 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 주황색 고체를 70%의 수율로 1.4 g을 얻었으며 이 고체는 바로 이리듐 착물의 합성에 이용하였다.

### 2.3.2. Bis[9-(pyrimidin-2-yl)-9H-carbazole] iridium acetoacetone (1)

Di-μ-chlorotetrakis[9-(pyrimidin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (0.36 g, 0.25 mmol)을 acetylacetone (0.06 g, 0.63 mmol)와 sodium carbonate (0.067 g, 0.63 mmol)와 2-ethoxyethanol (8 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 주황색 고체를 methylene chloride로 column한 후 MC-hexane으로 재결정하여 주황색 고체를 51%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.93 (d, 2H), 8.69 (t, 2H), 8.48 (d, 2H), 8.03 (d, 2H), 7.52 (t, 4H), 7.40 (t, 2H), 6.86 (t, 2H), 6.73 (t, 2H), 6.35 (d, 2H), 4.88 (s, 1H), 1.56 (s, 6H)

### 2.3.3. Bis[9-(pyrimidin-2-yl)-9H-carbazole] iridium picolinate (2)

Di-μ-chlorotetrakis[9-(pyrimidin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (0.7 g,

0.489 mmol)을 picolinic acid (0.15 g, 1.22 mmol)와 sodium carbonate (0.13 g, 1.22 mmol)와 2-ethoxyethanol (14 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 고체를 methylene chloride와 methanol로 column한 후 MC, hexane으로 재결정하여 주황색 고체를 51%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.91 (d, 1H), 8.83 (s, 1H), 8.77 (d, 2H), 8.47 (d, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.06 (d, 1H), 7.97 (t, 1H), 7.85 (t, 2H), 7.70 (d, 1H), 7.52 (m, 4H), 7.46 (m, 2H), 7.10 (t, 1H), 6.89 (m, 2H), 6.79 (t, 1H), 6.16 (d, 1H)

### 2.3.4. Bis[9-(pyrimidin-2-yl)-9H-carbazole] iridium 2-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl) pyridine (3)

Di-μ-chlorotetrakis[9-(pyrimidin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (0.6 g, 0.42 mmol)을 2-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl) pyridine (0.375 g, 1.04 mmol)와 sodium carbonate (0.11 g, 1.04 mmol)와 2-ethoxyethanol (12 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 고체를 methylene chloride로 column한 후 MC, hexane으로 재결정하여 주황색 고체를 75%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.72 (d, 1H), 8.41 (m, 4H), 8.00 (m, 5H), 7.94 (d, 1H), 7.88 (d, 1H), 7.74 (m, 2H), 7.64 (m, 2H), 7.53~7.43 (m 4H), 7.13 (t, 1H), 7.05 (t, 1H), 6.94 (t, 1H), 6.84 (d, 1H), 6.49 (t, 1H), 6.41 (t, 1H), 6.30 (d, 1H)

2.3.5. Di-μ-chlorotetrakis[9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium의 합성 9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole (1.5 g, 6.14 mmol)을 IrCl<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (0.916 g, 3.07 mmol)와 2-ethoxyethanol (12 mL)과 H<sub>2</sub>O (4 mL)을 flask에 넣고 24 h 동안 reflux한다. 반응시간이 지나면 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 과량의 물을 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 녹색 고체를 64%의 수율로 1.4 g을 얻었으며 이 고체는 바로 이리듐 착물의 합성에 이용하였다.

### 2.3.6. Bis[9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium acetoacetone (4)

Di-μ-chlorotetrakis[9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (0.5 g, 0.337 mmol)을 acetylacetone (0.84 g, 0.084 mmol)와 sodium carbonate (0.09 g, 0.84 mmol)와 2-ethoxyethanol (10 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 노란색 고체를 methylene chloride와 Hexane의 1 : 4 비율로 column한 후 노란색 고체를 37%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.19 (d, 2H), 8.09 (t, 4H), 7.98 (d, 2H), 7.61 (t, 2H), 7.48 (m, 4H), 7.41 (t, 2H), 6.60 (t, 4H), 5.98 (d, 2H), 5.00 (s, 1H), 1.53 (s, 6H)

### 2.3.7. Bis[9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium picolinate (5)

Di-μ-chlorotetrakis[9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (0.7 g, 0.49 mmol)을 picolinic acid (0.14 g, 0.127 mmol)와 sodium carbonate (0.12 g, 0.127 mmol)와 2-ethoxyethanol (14 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 노란색 고체를 methylene chloride로 column하여 노란색 고체를 42%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.39 (d, 1H), 8.16 (m, 2H), 8.10 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), 7.96 (d, 1H), 7.74 (m, 4H), 7.62 (t, 3H), 7.47 (m, 4H), 7.37 (t, 1H), 7.13 (t, 1H), 6.93 (t, 1H), 6.77 (t, 1H), 6.60 (t, 1H), 6.44 (t, 1H), 6.32 (d, 1H), 5.93 (d, 1H)

### 2.3.8. Bis[9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium 2-(3-phenyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (6)

Di-μ-chlorotetrakis[9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (1.5 g, 1.05 mmol)을 2-(3-phenyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (0.58 g, 2.62 mmol)와 sodium carbonate (0.28 g, 2.62 mmol)와 2-ethoxyethanol (30 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 노란색 고체를 methylene chloride와 methanol의 50 : 1 비율로 column하여 노란색 고체를 42%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 Mhz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.23 (d, 1H), 8.18 (m, 2H), 8.07 (d, 1H), 7.85 (t, 2H), 7.75 (m, 2H), 7.64 (m, 4H), 7.58 (d, 1H), 7.46 (m, 8H), 7.13 (m, 3H), 7.04 (t, 1H), 6.84 (m, 2H), 6.58 (d, 1H), 6.46 (t, 1H), 6.04 (d, 1H)

### 2.3.9. Bis[9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium 2-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl) pyridine (7)

Di-μ-chlorotetrakis[9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (1 g, 0.70 mmol)을 2-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl) pyridine (0.6 g, 1.75 mmol)와 sodium carbonate (0.2 g, 1.75 mmol)와 2-ethoxyethanol (20 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 노란색 고체를 methylene chloride와 hexane의 5 : 1 비율로 column하여 노란색 고체를 55%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.16 (m, 3H), 8.08 (d, 1H), 7.99 (s, 2H), 7.87 (d, 2H), 7.75 (t, 2H), 7.70 (m, 2H), 7.54 (m, 8H), 7.36 (t, 1H), 7.06 (t, 1H), 6.89 (m, 2H), 6.59 (d, 1H), 6.48 (t, 1H), 6.39 (t, 1H), 6.06 (d, 1H)

### 2.3.10. Bis[9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole]iridium 2-(3-phenyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyrazine (8)

Di-μ-chlorotetrakis[9-(pyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (0.7 g, 1.23 mmol)을 2-(3-phenyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl) pyrazine (0.274 g, 1.23 mmol)와 sodium carbonate (0.13 g, 1.23 mmol)와 2-ethoxyethanol (14 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 빨강색 고체를 methylene chloride와 MeOH의 50 : 1 비율로 column하여 주황색 고체를 55%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.32 (d, 1H), 8.18 (t, 3H), 8.09 (d, 1H), 7.87 (t, 2H), 7.76 (d, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.66 (t, 2H), 7.60 (d, 1H), 7.48 (m, 9H), 7.15 (m, 3H), 7.06 (t, 1H), 6.85 (t, 1H), 6.60 (d, 1H), 6.47 (t, 1H), 6.40 (t, 1H), 6.03 (d, 1H)

2.3.11. Di-μ-chlorotetrakis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O (1.15 g, 3.87 mmol), 9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole (2 g, 7.74 mmol)을 2-ethoxyethanol/H<sub>2</sub>O (3 : 1) 20 mL에 녹여 N<sub>2</sub> gas 하에서 24 h 동안 reflux 시킨다. 반응 종료 후, 상온으로 냉각

시키고, H<sub>2</sub>O 50 mL를 넣어 15~30 min간 교반시킨다. 생성된 고체를 여과하여, 증류수와 hexane으로 씻어주고 고체 생성물을 건조기에서 건조시켜 녹색 고체상의 product 2.5 g (yield = 87%)을 얻었다.

### 2.3.12. Bis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium acetoacetone (9)

Di- $\mu$ -chlorotetrakis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (0.5 g, 0.337 mmol)을 acetylacetone (0.84 g, 0.084 mmol)와 sodium carbonate (0.09 g, 0.84 mmol)와 2-ethoxyethanol (10 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 노란색 고체를 methylene chloride와 hexane의 1 : 4 비율로 column한 후 노란색 고체를 37%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.08 (d, 2H), 8.01 (d, 2H), 7.93 (d, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.46 (t, 4H), 7.35 (t, 2H), 6.79 (t, 2H), 6.51 (d, 2H), 6.08 (d, 2H), 4.94 (s, 1H), 2.35 (s, 6H), 1.55 (s, 6H)

Anal. Calcd for C<sub>41</sub>H<sub>33</sub>IrN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: C, 61.10; H, 4.13; N, 6.95; O, 3.97. Found: C, 60.28; H, 3.98; N, 6.74; O, 3.67

### 2.3.13. Bis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium picolinate (10)

Di- $\mu$ -chlorotetrakis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (1 g, 0.674 mmol)을 picolinic acid (0.2 g, 1.68 mmol)와 sodium carbonate (0.18 g, 1.68 mmol)와 2-ethoxyethanol (20 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 녹색 고체를 methylene chloride와 methanol의 10 : 1 비율로 column한 후 노란색 고체를 42%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.19 (d, 1H), 8.12 (t, 2H), 7.99 (d, 1H), 7.95 (d, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.69 (d, 2H), 7.65 (s, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.42 (m, 4H), 7.30 (t, 1H), 7.02 (t, 1H), 6.90 (t, 1H), 6.73 (t, 1H), 6.46 (d, 1H), 6.32 (d, 1H), 6.23 (d, 1H), 5.94 (d, 1H)

Anal. Calcd for C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>IrN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>: C, 60.85; H, 3.65; N, 8.45; O, 3.86. Found: C, 59.31; H, 3.60; N, 8.49; O, 4.00

### 2.3.14. Bis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium 2-(3-phenyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (11)

Di- $\mu$ -chlorotetrakis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (1 g, 0.674 mmol)을 2-(3-phenyl-1,2,4-triazol-5-yl) pyridine (0.6 g, 1.69 mmol)와 sodium carbonate (0.18 g, 1.69 mmol)와 2-ethoxyethanol (20 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 녹색 고체를 methylene chloride로 column한 후 MC, hexane으로 재결정하여 노란색 고체를 50%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.17 (t, 2H), 8.06 (m, 2H), 7.76 (d, 1H), 7.61 (m, 8H), 7.55 (d, 1H), 7.40 (m, 6H), 7.13 (m, 3H), 7.04 (t, 1H), 6.85 (d, 1H), 6.81 (t, 1H), 6.60 (d, 1H), 6.17 (d, 1H), 6.06 (d, 1H), 2.20 (d, 6H)

Anal. Calcd for C<sub>49</sub>H<sub>34</sub>IrN<sub>8</sub>: C, 63.48; H, 3.70; N, 12.09. Found: C, 63.51; H, 3.99; N, 12.45

### 2.3.15. Bis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium 2-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl) pyridine (12)

Di- $\mu$ -chlorotetrakis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (1 g, 0.674 mmol) 2-(3-(3,5-bis(trifluoromethyl)-phenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (0.6 g, 1.69 mmol)와 sodium carbonate (0.18 g, 1.69 mmol)와 2-ethoxyethanol (20 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 녹색 고체를 methylene chloride로 column한 후 MC, hexane으로 재결정하여 노란색 고체를 50%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.18 (t, 2H), 8.06 (d, 1H), 8.01 (s, 2H), 7.94 (d, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.70~7.49 (m, 8H), 7.56 (d, 1H), 7.50~7.36 (m, 4H), 7.05 (t, 1H), 6.88 (t, 2H), 6.60 (d, 1H), 6.30 (d, 1H), 6.21 (d, 1H), 6.08 (d, 1H), 2.21 (d, 6H)

Anal. Calcd for C<sub>51</sub>H<sub>32</sub>F<sub>6</sub>IrN<sub>8</sub>: C, 57.62; H, 3.03; N, 10.54. Found: C, 57.58; H, 3.24; N, 10.34

### 2.3.16. Bis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium 2-(3-phenyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyrazine (13)

Di- $\mu$ -chlorotetrakis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (0.5 g, 0.337 mmol)을 2-(3-phenyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyrazine (0.19 g, 0.84 mmol)와 sodium carbonate (0.09 g, 0.84 mmol)와 2-ethoxyethanol (10 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 빨강색 고체를 methylene chloride와 methanol로 column한 후 MC, hexane으로 재결정하여 주황색 고체를 50%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  9.31 (s, 1H), 8.18 (t, 2H), 8.06 (d, 1H), 7.99 (d, 1H), 7.77 (d, 1H), 7.69 (m, 4H), 7.61 (d, 1H), 7.47 (m, 8H), 7.15 (m, 3H), 7.06 (t, 1H), 6.86 (t, 1H), 6.61 (d, 1H), 6.30 (d, 1H), 6.23 (d, 1H), 6.06 (d, 1H), 2.22 (d, 6H)

Anal. Calcd for C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>IrN<sub>9</sub>: C, 62.05; H, 3.69; N, 13.57. Found: C, 61.91; H, 3.99; N, 13.36

### 2.3.17. Bis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium 2-(3-(4-methylphenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (14)

Di- $\mu$ -chlorotetrakis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (1 g, 0.674 mmol)을 2-(3-(4-methylphenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (0.6 g, 1.69 mmol)와 sodium carbonate (0.18 g, 1.69 mmol)와 2-ethoxyethanol (20 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 녹색 고체를 methylene chloride로 column한 후 MC, hexane으로 재결정하여 노란색 고체를 61%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.17 (t, 2H), 8.06 (m, 2H), 7.76 (d, 1H), 7.67 (m, 4H), 7.62 (m, 3H), 7.55 (d, 1H), 7.45 (m, 4H), 7.37 (d, 2H), 7.03 (t, 1H), 6.93 (d, 2H), 6.84 (t, 1H), 6.80 (t, 1H), 6.59 (d, 1H), 6.29 (d, 1H), 6.19 (d, 1H), 6.07 (d, 1H), 2.27 (s, 3H), 2.20 (d, 6H)

Anal. Calcd for C<sub>50</sub>H<sub>37</sub>IrN<sub>8</sub>: C, 63.74; H, 3.96; N, 11.89. Found: C, 63.48; H, 4.28; N, 11.78

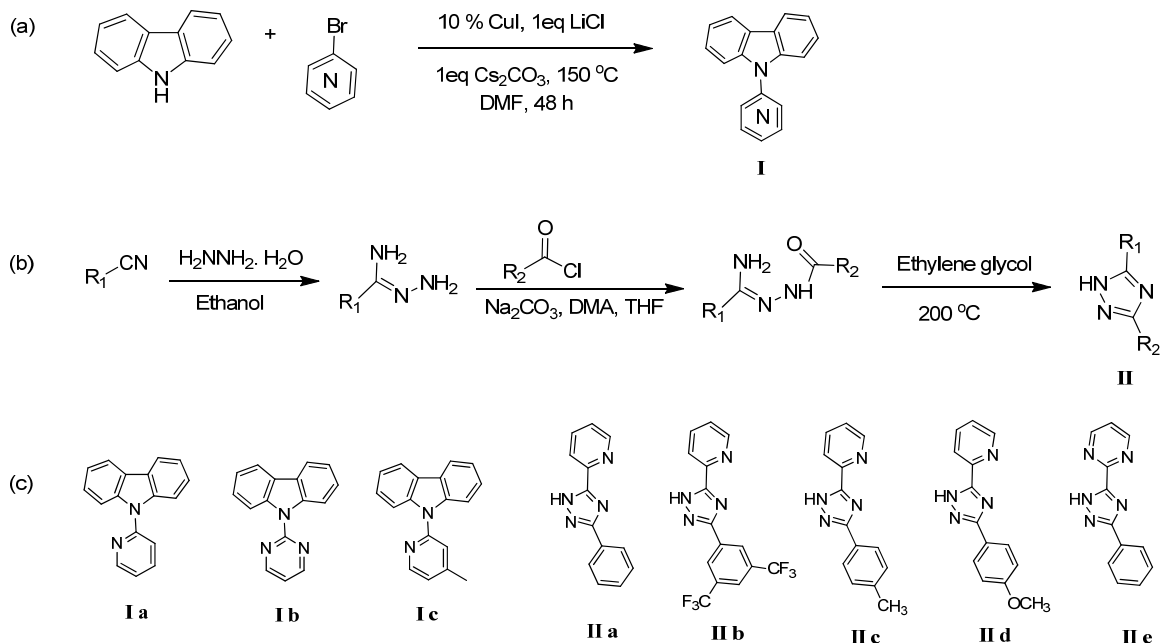


Figure 2. Synthesis of (a) main and (b) ancillary ligands, and (c) chemical structures of ligands.

### 2.3.18. Bis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium 2-(3-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (15)

Di- $\mu$ -chlorotetrakis[9-(4-methylpyridin-2-yl)-9H-carbazole] iridium (0.7 g, 0.47 mmol)을 2-(3-(4-methoxyphenyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (0.29 g, 1.18 mmol)와 sodium carbonate (0.13 g, 0.13 mmol)와 2-ethoxyethanol (14 mL)과 함께 flask에 넣고 130 °C에서 24 h 동안 reflux한 후 온도를 상온까지 서서히 낮춘 후 물을 과량 넣어 결정을 석출시킨다. 용액을 filter하여 얻은 녹색 고체를 methylene chloride로 column한 후 MC, Hexane으로 재결정하여 노란색 고체를 63%의 수율로 얻었다.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.17 (t, 2H), 8.07 (t, 2H), 7.76 (d, 1H), 7.65 (m, 7H), 7.52 (d, 1H), 7.40 (m, 6H), 7.01 (t, 1H), 6.83 (t, 1H), 6.77 (t, 1H), 6.64 (d, 2H), 6.56 (d, 1H), 6.29 (d, 1H), 6.16 (d, 1H), 6.06 (d, 1H), 2.17 (d, 6H), 1.93 (s, 3H)

Anal. Calcd for C<sub>50</sub>H<sub>37</sub>IrN<sub>8</sub>O: C, 62.68; H, 3.89; N, 11.70; O, 1.67. Found: C, 62.32; H, 3.64; N, 11.82; O, 1.68

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 카바졸 이리듐(III) 착물의 합성

카바졸의 *N*-arylated 방향족 유도체를 합성하기 위하여는 일반적으로 Ullmann에 의해 보고된 구리를 당량 이상 사용하는 Ullmann-type의 C-N coupling 반응을 통하여 이루어진다. 그러나 이 반응은 고온에서 당량적인 구리의 양이 사용되어야 하고, 이용할 수 있는 반응물의 구조가 제한되어 다양한 헤테로 화합물에 적용하기 어려운 단점을 가지고 있다. 본 연구실에서는 Ullmann reaction을 개선하여 보고한 마이크로웨이브와 열에 의한 *N*-heteroaryl carbazole 합성법의 조건에 의하여 *N*-arylation 된 carbazole 유도체를 합성하였다[Figure 2(a)][19,20]. 마이크로웨이브를 이용한 반응은 1 h 안에 진행되지만 많은 양을 확보하기 어렵다는 단점이 있으므로, 열을 이용한 촉매 조건으로 반응을 진행하였다. 카바졸의 전자밀도와 배위를 고려하여 피리미딘 할라

이드와 피리딘 할라이드를 사용하였고 Ia-Ic를 50~71%의 수율로 얻을 수 있었으며 이것을 Ir(III) 착물 합성에 필요한 주 리간드로 사용하였다.

이리듐 착물에 보조 리간드를 사용할 경우 리간드가 강력한 전자-주개(electron-donating) 능력을 가질 때 착물의 LUMO를 불안정하게 하여 밴드 갭(band gap) 에너지를 높일 수 있어, 이로 인해 착물의 PL (photo luminescence)은 단파장 쪽으로 이동한다고 보고되었다[17]. Pyridinyl-triazole 형태의 화합물은 pyridine group과 triazole group의 질소 원자가 이리듐 금속과 배위되고, 질소 원자의 특성상 풍부한 전자를 가지고 있고, 이리듐 금속에 전자를 전달하는 역할을 하게 되므로 2-(3-phenyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine은 acetylaceton이나 picolinic acid 보조리간드보다 PL이 단파장 쪽으로 이동할 것으로 예상하였다. 또한 R<sub>2</sub>에 해당하는 phenyl ring에 전자 주는 그룹이나 전자를 당기는 그룹을 치환시켜 PL의 변화를 확인하고자 하였다. 헤테로고리 화합물을 보조리간드로 사용하여 새로운 heteroleptic Ir(III) 착물을 합성하기 위하여 Figure 2(b)에서 보여주는 일반적인 1,2,4-triazole 합성방법을 이용하여 보조리간드로 사용할 화합물 IIa-IIe를 43~68%의 수율로 합성하였다. Figure 2(c)에서는 합성한 주리간드와 보조리간드의 구조를 그림으로 나타내었다.

Heteroleptic Ir(III) 화합물을 합성하기 위하여 알려진 방법을 이용하였다[17,22]. 첫 번째 단계는 Nonoyama process를 이용한 chloride-bridged Iridium(III) 이중합체 합성이다[23]. Ir(III) 이중합체는 카바졸 주리간드와 iridium trichloride와 2-ethoxyethanol : H<sub>2</sub>O의 3 : 1 용매 하에 쉽게 반응이 진행되었다. Ir(III) 이중합체는 컬럼 크로마토그래피로 분리 정제가 되지 않기 때문에 재결정 방법으로 불순물을 하였다. 두 번째 단계는 카바졸을 포함하는 Ir(III) 이중합체와 다양한 헤테로 화합물의 보조리간드를 sodium carbonate를 사용하여 반응시켜 최종적으로 heteroleptic Ir(III)을 합성하는 과정이다. 본 연구에서는 pyridinyl, triazole, acetylaceton 혹은 picolinic acid를 보조리간드로 사용하였고 2-ethoxy ethanol을 용매로 사용하여 환류 조건에서 반응시켜 Figure 3에서 보여주는 heteroleptic 카바졸 Ir(III) 화합물들을 좋은 수득율로 성공적으로 합성할 수 있었다.

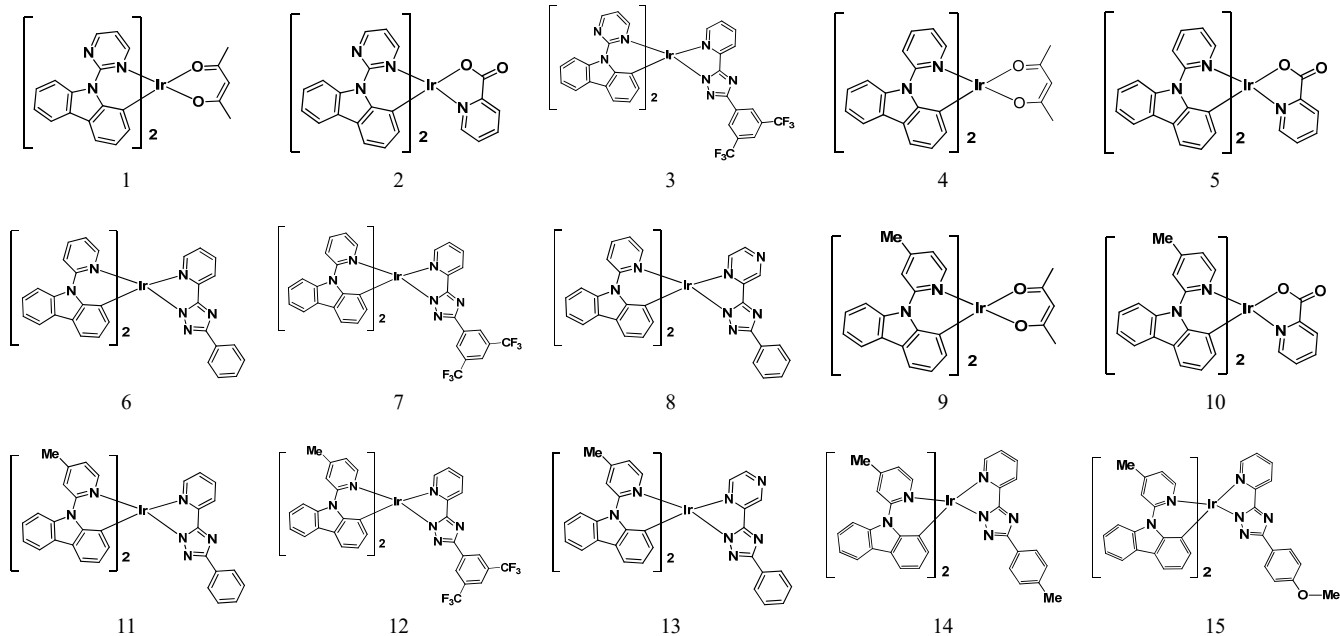


Figure 3. Chemical structures of heteroleptic Ir(III) complexes 1~15.

### 3.2. 이리듐(III) 착물의 구조적 특성

X-ray 결정구조해석에 적합한 단 결정을 골라서 파라톤 오일로 코팅한 후에 유리침 위에 부착한 상태로 회절 측정을 하였다. 회절 강도 측정은 153(2) K 온도로 맞춰진 goniometer가 장착된 Bruker SMART CCD-based diffractometer를 사용하여 수집하였고 Mo K ( $\lambda = 0.71073$ ) 결정 시료에 빔을 조사하여 측정하였다. 착화합물에 대한 원본 프레임 정보들은 SHELX-서식 형태의 반사 파일로 적립하여 합쳤고 ‘SAINT’ 프로그램을 사용하여 Lorentz 및 편극 효과 보정을 하였다. 흡수 보정은 SADABS empirical method를 사용하여 적용하였다. 모든 결정구조들은 직접법과 difference Fourier syntheses 방법을 혼용하여 풀었고 전체 행렬 최소자승법에 의하여  $F^2$ 에 대해서 개선하였다. 수소가 아닌 원자들은 이방성을 개선하였고 용매분자들은 등방성 개선을 적용하거나 PLATON 프로그램에 포함된 SQUEEZE 방법을 사용하여 처리하였다[24]. 수소 원자들은 이상적인 위치에 모델링하여 부착시켜 구조에 포함시켰다. 결정구조, 정보 수집 변수, 개선 통계와 관련된 정보를 Table 1에 정리하였다.

Figure 4(a)는 Ir(III) 이온에 카바졸 주리간드 Ic 2개와 보조리간드로 triazole 유도체 IIc가 1개 배워진 유기 금속화합물 14의 구조이다. 배위구조는 뒤틀린 정팔면체 구조이고  $ML_3X_3$  유형의 착화합물로 그 자체로 전하균형이 맞아서 중성의 화합물이다. 각각의 bidentate 리간드는 LX 타입의 리간드로 킬레이팅 효과에 의해서 금속 이온과 매우 강하게 결합한다. 이 정팔면체 구조에서 트랜스 위치에는 서로 다른 리간드에 속하는 배위 자리가 L-M-X, X-M-X, L-M-L 형태로 짝지어진 형태로 배워되어 있다.

트랜스 효과에 의해서 카바졸에 연결된 피리딘의 배위에 의한 Ir(1)-N(9): 2.055(7) Å, Ir(1)-N(11): 2.061(7) Å로 비교적 짧게 나타나고 L-M-X에 해당하는 Ir(1)-N(13): 2.180(7) Å로 비교적 긴 결합길이를 가진다. 이는 보다 약한 배위결합에 해당하는데 트랜스 위치에 결합한 카바졸의 탄소와 back-donation을 통해 강한 결합을 형성하는 것이 기인한 효과를 볼 수 있다. X-M-X' 유형에 해당하는 triazole 리간드에서는 Ir(1)-N(14): 2.137(7) Å으로 중간에 해당하는 결합길이

를 가진다. 나머지 X 유형의 리간드와의 결합 길이는 Ir(1)-C(58): 2.016(9) Å Ir(1)-C(76): 2.013(8) Å로 강한 결합을 보이고 있다.

트리아졸은 평면에 가까운 형태를 유지하는 반면 카바졸은 치환기를 포함해 카바졸 고리가 상당히 휘어진 구조를 보인다. 두 자리 리간드 3개가 배워진 착화합물은 키랄구조를 형성하여 광학활성을 가진다. 단위세포에 포함된 4개의 분자 중에서 2개는 *M*-형 광학 이성질체이며 나머지 2개는 *P*-형 광학 이성질체이다. 이로 인해 결정 전체의 공간군(space group)은 inversion 센터가 존재하는 *P*-1이 된다. 이웃하는 두 착화물 분자의 금속이온 중심 간의 거리는 Ir(1)···Ir(2): 8.395 Å로 나타난다.

Figure 4(b)는 Figure 4(a)의 보조 리간드 triazole 유도체 IIc 대신 II'd가 1개 배워진 화합물 15의 구조이다. Ir(III) 착물 14와 마찬가지로 Ir(III) 착물 15의 배위구조는 뒤틀린 정팔면체 구조이고 Ir(1)-N(1): 2.057(8) Å, Ir(1)-N(3): 2.051(8) Å로 비교적 짧게 나타나며 L-M-X에 해당하는 Ir(1)-N(5): 2.204(8) Å로 비교적 긴 결합길이를 가진다. X-M-X' 유형에 해당하는 triazole 리간드에서는 Ir(1)-N(6): 2.120(8) Å으로 중간에 해당하는 결합길이를 가진다. 한 가지 흥미로운 점은 결정 구조 내에서 triazole에 치환된 4-methoxyphenyl 그룹을 통해 이웃 분자들 간에  $\pi$ - $\pi$  쌓임이 존재한다. 이웃하는 두 착화물 분자의 금속이온 중심 간의 거리는 Ir(1)···Ir(2): 10.709 Å로 나타난다.

### 3.3. 이리듐(III) 착물의 광학적 특성

합성된 Ir(III) 착물 1~13은 만족할 만한 발광 특성을 보여주었는데 dichloromethane ( $CH_2Cl_2$ ) 용액 상태에서 측정한 PL (photoluminescence)은 녹색에서 주황색의 다양한 색이었으며, 해당하는 스펙트럼의 최대 발광파장( $\lambda_{max}$ )은 512 nm에서 611 nm이었다. 최대발광파장( $\lambda_{max}$ )을 하나하나 살펴보면, Ir(III) 착물 1~7에 대하여 순서대로 각각 591, 576, 570, 526, 554, 530, 534 nm이었다. 또한 Ir(III) 착물 8~13에 대하여는 최대발광파장( $\lambda_{max}$ )이 순서대로 각각 604, 542, 558, 512, 502, 611 nm이었다.

Figure 5는 Ir(III) 착물 1~3의 UV-vis 스펙트럼과 PL (photolumi-

Table 1. Crystal Data and Structure Refinement for Ir(III) Complex 14 and 15.

Ir(III) complex	14	15
Empirical formula	C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> N <sub>8</sub> Ir	C <sub>51.25</sub> H <sub>37</sub> N <sub>8</sub> OIr
Formula weight	945.10	973.09
Temperature/K	298(2)	298(2)
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1
a/Å	17.0897(14)	15.321(2)
b/Å	18.3425(17)	18.101(2)
c/Å	18.9731(17)	18.130(2)
$\alpha$ /°	68.521(4)	77.198(7)
$\beta$ /°	73.283(3)	68.332(6)
$\gamma$ /°	74.895(4)	79.494(6)
Volume/Å <sup>3</sup>	5219.5(8)	4528.6(11)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.203	1.427
$\mu/\text{mm}^{-1}$	2.595	2.994
F(000)	1892.0	1942.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.05 × 0.05 × 0.05	0.05 × 0.05 × 0.05
Radiation/λ	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.35 to 56.108	4.272 to 50.822
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -24 ≤ k ≤ 24, -24 ≤ l ≤ 24	-18 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	144289	91644
Independent reflections	25057 [R <sub>int</sub> = 0.1534, R <sub>sigma</sub> = 0.1014]	16309 [R <sub>int</sub> = 0.1708, R <sub>sigma</sub> = 0.1187]
Data/restraints/parameters	25057/0/1198	16309/0/1108
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.040	1.019
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0663, wR <sub>2</sub> = 0.1690	R <sub>1</sub> = 0.0601, wR <sub>2</sub> = 0.1347
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1249, wR <sub>2</sub> = 0.2001	R <sub>1</sub> = 0.1213, wR <sub>2</sub> = 0.1605
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	3.85/-0.86	1.50/-1.64

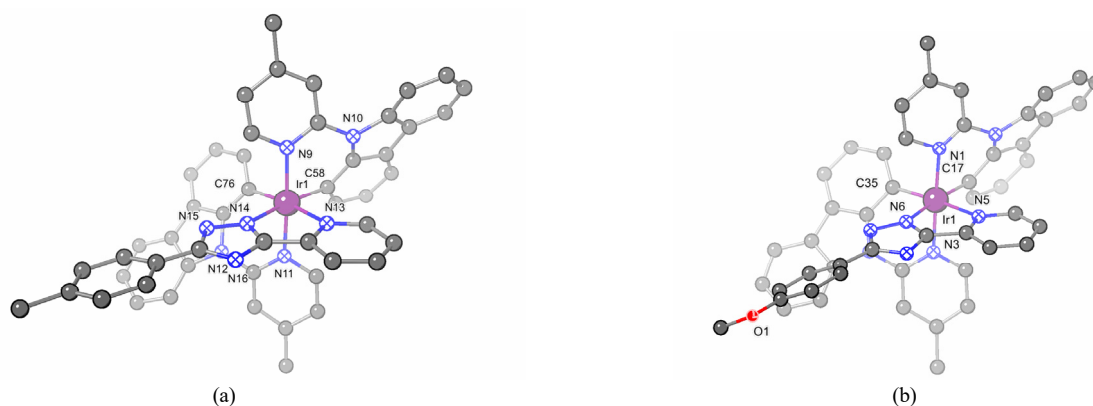


Figure 4. Crystal structures of (a) 14 and (b) 15.

scence) 스펙트럼을 동시에 나타낸 것이다. UV-vis에 보이는 것처럼 가장 강한 흡수대인 250 nm는 각각 리간드의  $^1\pi-\pi^*$  전이에 기인하는 것으로 보여진다. 약 350 nm 파장대에서  $^1\text{MLCT}$ 에 의한 흡수가 나타나고 그보다 더 장파장에서 나오는 넓은 범위의 약한 흡수는  $^3\text{MLCT}$ 에 기여하는 것으로 해석할 수 있다. 이것으로 Ir 금속과 리간드 간에

강한 spin-orbit coupling으로 단일항-삼중항 에너지 전이가 활발하게 일어나는 것을 알 수 있다[25,26]. PL 스펙트럼의 경우 최대 발광 파장 ( $\lambda_{\text{max}}$ )이 1은 약 591 nm, 2는 약 576 nm, 3은 570 nm로 주황색에서 붉은색으로 발광하는 것을 확인할 수 있었다. 화합물 1~3의 구조를 살펴보면 주 리간드는 Cpm (Ib)으로 고정하고 보조 리간드를 acac, pic,



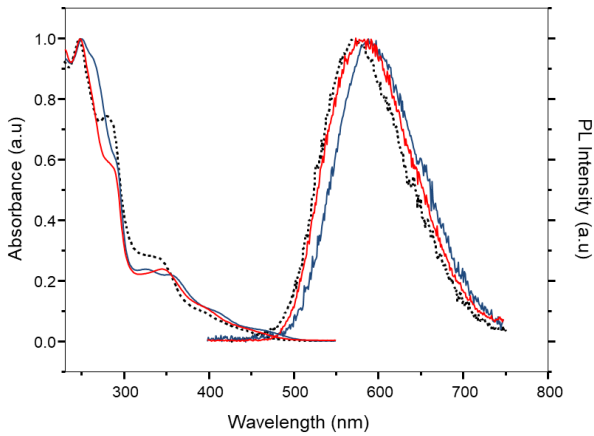


Figure 5. UV-vis and PL spectra of Ir(III) complex 1, 2, and 3 (1: —, 2: —, 3: ···).

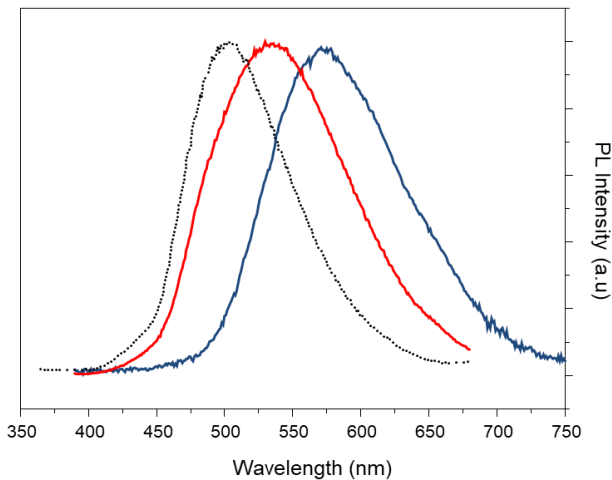


Figure 6. PL spectra of some Ir(III) complexes with different main ligands (3: —, 7: —, 12: ···).

triazole로 각각 변화시킨 것인데, 최대 발광 파장( $\lambda_{\max}$ )이 1에서 3으로 갈수록 단파장 쪽으로 이동함을 확인할 수 있었다.

PL 스펙트럼은  $^3\text{MLCT}$ 와 관계가 깊은데 Ir 착물 1~3에서 보조리간드 acac는 Ir-O 결합 2개로 착물을 형성하고 pic는 Ir-O 결합 하나와 Ir-N 결합 하나로 착물을 형성한다. 보조리간드가 triazole인 Ir 착물 3에서는 Ir-N 결합 2개로 Ir과 보조리간드가 결합한다. Ir-N의 결합길이는 Ir-O보다 더 짧으므로 더 강한 결합이고, 착물 1에서 3으로 갈수록 평균 리간드 장 세기가 더 커지고  $d-\pi^*$  에너지 분리가 더 커진다. 이 현상은 결국  $^1\text{MLCT}$ 와  $^3\text{MLCT}$ 에 반영되고 Figure 5에서 보이는 바와 같이 1에서 3으로 갈수록 단파장으로 이동하는 PL 스펙트럼을 설명할 수 있었다.

Figure 6은 보조리간드를 Iib로 고정하고 주리간드를 Ib, Ia, Ic로 각각 바꾼 Ir 착물 3, 7, 12의 PL 스펙트럼을 비교한 것이다. Ir 착물 3, 7, 12의 PL 최대 발광 파장( $\lambda_{\max}$ )은 각각 570, 534, 502 nm이었다. 주리간드의 탄소가 Ir과 결합하는 (Ir-C) 아로마틱 고리 부분은 전자밀도가 클수록  $\lambda_{\max}$ 이 장파장쪽으로 이동하는 것으로 알려져 있고, 주리간드의 질소가 Ir과 결합하는 (Ir-N) 아로마틱 고리 부분은 전자밀도가 클수록  $\lambda_{\max}$ 이 단파장쪽으로 이동하는 것으로 알려져 있다[25]. Figure 6에서 보여주는 우리 결과를 설명하면 Ir 착물 3, 7, 12에서 주리간드

의 변화는 질소가 Ir과 결합하는 (Ir-N) 아로마틱 고리부분의 변화이며 3, 7, 12로 갈수록 결합하는 질소를 포함하는 아로마틱 부분의 전자 밀도가 커지는 방향이므로 알려진 과거 사례와 일치한다. 이러한 결과는 질소를 포함한 아로마틱 부분의 전자 밀도가 커지면 LUMO level을 높여 결과적으로 HOMO-LUMO 에너지 차이를 증가시켰기 때문으로 해석된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 유기 전기 발광 소자에서 형광이 가지는 효율적인 한계점을 극복하기 위한 방안으로 spin-orbit coupling이 큰 카바졸을 포함한 새로운 Ir(III) 착물을 합성하였다. 9-Arylated carbazole은 카바졸에 Cu 촉매를 이용한 N-arylation을 이용하여 합성하였으며, 이를 주리간드로 사용한 Ir(III) 착물은 지금까지 많이 보고된 five-membered chelated가 아닌 six-membered chelated Ir(III) 착물임을 X-ray 결정구조로 보여주었다. 합성된 이리듐(III) 착물의 UV-vis 스펙트럼으로  $^1\text{MLCT}$ 와  $^3\text{MLCT}$ 로 인해 이리듐 금속과 리간드 간에 강한 spin-orbit coupling이 발생하고 단일항-삼중항 에너지 전이가 활발하게 일어남을 알 수 있었다. 또한 PL 스펙트럼을 통해 주리간드의 중심 금속원자와 배위결합하는 피리딘 고리의 치환기를 변화를 통해 발광파장의 변화도 확인할 수 있었고, 녹색에서 적색까지의 다양한 발광을 하는 화합물임을 확인하였다. 이런 현상은 주리간드의 피리딘 고리와 카바졸 고리를 연결하는 카바졸의 질소원자가 중요한 역할을 하기 때문이라고 해석할 수 있었는데, 질소원자의 비공유 전자쌍이 두 고리를  $\pi$ -type 공액으로 연결시켜 주면서 공액의 전체적인 길이를 늘려주는 것에 인하는 효과라고 볼 수 있다.

## 감 사

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었다.

## References

1. S.-J. Zou, Y. Shen, F.-M. Xie, J.-D. Chen, Y.-Q. and Li, J.-X. Tang, Recent advances in organic light-emitting diodes: Toward smart lighting and displays, *Mater. Chem. Front.*, **4**, 788-820 (2020).
2. M. Aleksandrova, Specifics and challenges to flexible organic light-emitting devices, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2016**, Article ID 4081697 (2016).
3. Y. G. Ma, H. Y. Shen, and C. M. Che, Electroluminescence from triplet metal-ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes, *Synth. Met.*, **94**, 245 (1998).
4. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent device, *Nature*, **395**, 151-154 (1998).
5. C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device, *J. Appl. Phys.*, **90**, 5048 (2001).
6. T. Yu, L. Liu, Z. Xie, and Y. Ma. Progress in small-molecule luminescent materials for organic light-emitting diodes, *Sci. China Chem.*, **58**, 907-915 (2015).
7. H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, and X. Liu, Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic ap-

- plications, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 3259 (2014).
8. H. Shin, J.-H. Lee, C.-K. Moon, J.-S. Huh, B. Sim, and J.-J. Kim, Sky-blue phosphorescent OLED with 34.1% external quantum efficiency using a low refractive index electron transporting layer, *Adv. Mater.*, **28**, 4920-4925 (2016).
  9. A. R. B.M. Yusoff, A. J. Huckba, and M. K. Nazeeruddin, Phosphorescent neutral iridium (III) complexes for organic light-emitting diodes, *Top. Curr. Chem.*, **375**, 39 (2017),
  10. N. Okamura, K. Ishiguro, T. Maeda, and S. Yagi, Luminescent properties of novel bis-cyclometalated iridium(III) complex bearing a phosphine oxide-appended diketone ligand for solution-processed multilayer OLEDs, *Chem. Lett.*, **46**, 1086-1089 (2017).
  11. Z. Chen, H. Zhang, D. Wen, W. Wu, Q. Zeng, S. Chen, and W.-Y. Wong, A simple and efficient approach toward deep-red to near-infrared-emitting iridium(III) complexes for organic light-emitting diodes with external quantum efficiencies of over 10%, *Chem. Sci.*, **11**, 2342-2349 (2020).
  12. P. Ledwon, Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications, *Org. Electron.*, **75**, 105422 (2019).
  13. B. Wex and B. R. Kaafarani, Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 8622-8653 (2017).
  14. M. Hong, M. K. Ravva, P. Winget, and J.-L. Bredas, Effect of substituents on the electronic structure and degradation process in carbazole derivatives for blue OLED host materials, *Chem. Mater.*, 5791-5798 (2016).
  15. C. S. Oh, D. S. Pereira, S. H. Han, H.-J. Park, H. F. Higginbotham, A. P. Monkman, and J. Y. Lee, Dihedral angle control of blue thermally activated delayed fluorescent emitters through donor substitution position for efficient reverse intersystem crossing, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 35420-3542 (2018).
  16. J. Jayakumar, T.-L. Wu, M.-J. Huang, P.-Y. Huang, T.-Y. Chou, H.-W. Lin, and C.-H. Cheng, Pyridine-carbonitrile-carbazole-based delayed fluorescence materials with highly congested structures and excellent OLED performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 21042-21048 (2019).
  17. E. Orselli, G. S. Kottas, A. E. Konradsson, P. Coppo, R. Frohlich, L. De Cola, A. V. Dijken, M. BuIchel, and H. Borner, Blue-emitting iridium complexes with substituted 1,2,4-triazole ligands? Synthesis, photophysics, and devices, *Inorg. Chem.*, **46**, 11082-11093 (2007).
  18. S.-Y. Baek, S.-Y. Kwak, S.-T. Kim, K. Y. Hwang, H. Koo, W.-J. Son, B. Choi, S. Kim, H. Choi, and M.-H. Baik, Ancillary ligand increases the efficiency of heteroleptic Ir-based triplet emitters in OLED devices, *Nat. Commun.*, **11**, 2292 (2020).
  19. J. K. Kwon, J.H. Cho, Y.-S. Ryu, S. H. Oh, and E. K. Yum, N-arylation of carbazole by microwave-assisted ligand-free CuI reaction, *Tetrahedron*, **67**, 4820-4825 (2011).
  20. J. H. Cho, Y.-S. Ryu, S. H. Oh, J. K. Kwon, and E. K. Yum, Diversification of carbazole by LiCl-mediated CuI reaction, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**, 2461-2464 (2011).
  21. F. H. Case, The preparation of hydrazidines and as-triazines related to substituted 2-cyanopyridines, *J. Org. Chem.*, **30**, 931-933 (1965).
  22. A. R. McDonald, M. Lutz, L. S. von Chrzanowski, G. P. M. van Klink, A. L. Spek, and G. von Koten, Probing the mer- to fac-isomerization of tris-cyclometallated homo and heteroleptic (C,N)3 iridium(III) complexes, *Inorg. Chem.*, **47**, 6681-6691 (2008).
  23. M. Nonoyama, Benzo[h]quinolin-10-yl-N iridium(III) complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 767 (1974).
  24. (a) A. L. Spek, PLATON, an integrated tool for the analysis of the results of a single crystal structure determination, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **46**, C34 (1990). (b) A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht (1998).
  25. S. Lamansky, P. Djurovich, O. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. Lee, P. E. Adachi, C. Burrows, and M. E. Thompson, Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: Synthesis, photo-physical characterization, and use in organic light emitting diodes, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4304-4312 (2001).
  26. M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Gudel, M. Fortsch, and H.-B. Burgi, Facial tris cyclometalated Rh<sup>3+</sup> and Ir<sup>3+</sup> complexes: Their synthesis, structure, and optical spectroscopic properties, *Inorg. Chem.*, **33**, 545-550 (1994).

#### Authors

- Se Hwan Oh; M.Sc., Grad. Student, Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; shorvital@gmail.com
- Eul Kgun Yum; Ph.D., Professor, Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; ekyum@cnu.ac.kr
- Younghoon Kim; M.Sc., Grad. Student, Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; kimyh3509@postech.ac.kr
- Yung-Jae Im; M.Sc., Grad. Student, Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; livress12@gmail.com
- Jungseok Heo; Ph.D., Professor, Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; jungseokheo@cnu.ac.kr
- Yeong-Joon Kim; Ph.D., Professor, Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; y2kim@cnu.ac.kr