

Ir 착체의 합성과 특성에 관한 연구

김동환*, 김화선*, 곽지훈*, 이지훈*, 안호근*, 정민철**

*순천대학교, **충주대학교

Synthesis and Characterization of properties for Iridium Complexes

Dong-Hwan Kim*, Hwa-Seon Kim*, Ji-Hoon Kwak*, Ji-Hoon Lee**,

Ho-Guen An*, Min-Chul Chung**

*Sunchon National Univ, **Chungju National Univ

Abstract : A Iridium complexes has been synthesised from the reaction of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}_2]$ with 5-bromo-2,2'-bipyridine, 5-Ethynyl-2,2'-bipyridine Characterization of the complexes were by FT-IR, ^1H (^{13}C)-NMR and photo-, electro-chemistry properties were showed by UV-vis, Cyclicvoltammetry, Photoluminescence.

key word : Photoluminescence, Iridium, photo-, electro-chemistry properties

1. 서론

최근 각종통신매체의 표시 수단으로 이용되는 디스플레이 개발이 급속도로 발전하고 있다. 그 중에서도 본 연구는 유기 발광다이오드, (OLED, organic light emitting diode)의 발광층에 적용할 수 있는 특성을 갖는 유기금속 착체의 합성과 그 특성에 관한 연구 결과이다. 착체의 합성을 위해 급속으로는 이리듐을 사용하였고 그 주위를 배위자가 결합하고 있는 새로운 구조의 단 핵 이리듐 착체를 디자인하였다. 이러한 구조의 이리듐착체는 비슷한 구조의 루테튬착체보다 더 긴 기저상태 수명과 더 높은 발광효율의 특성을 갖는다고 문헌에 나온바 있다.^{3,4)} 또한 양말단에 금속이 결합 할 수 있는 가교체를 이용하여 두 이리듐을 양 말단에 결합 하고 단 핵 착체들과의 특성을 비교하였다. 실험을 위해 금속과 배위 결합할 수 있는 가교체를 문헌을 통해 합성하고 그 합성된 착체의 구조를 FT-IR, ^1H (^{13}C)-NMR UV-vis 등 분광학적 방법으로 분석한 후 합성된 착체의 광학적, 전기화학적 특성에 관하여 측정하였다. 이러한 측정들은 착체 내에서 일어나는 리간드에서의 전이와 금속과 리간드사이에서 일어나는 전자 전이의 확인이 가능하다.

2. 실험

시약 및 용매

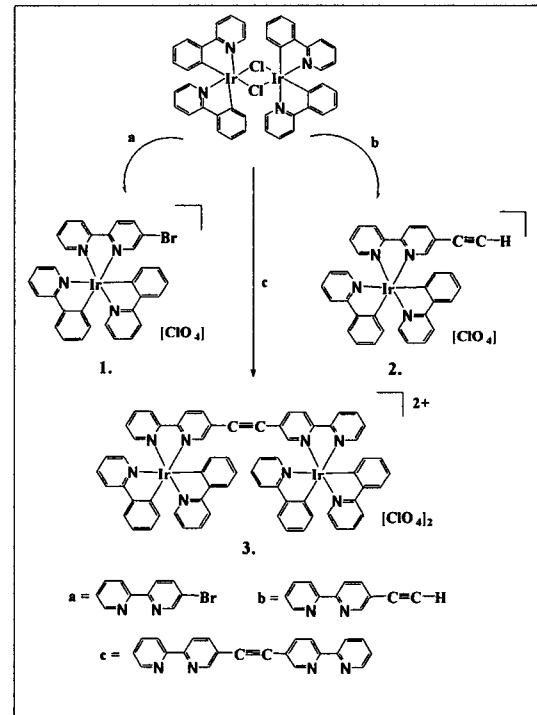
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}_2]$ (ref.),

5-bromo-2,2'-bipyridine, 5-Ethynyl-2,2'-bipyridine (ref.),

Sodium perchlorate(ALDRICH),

CH_2Cl_2 (정제 : CaH_2) MeOH(정제 : molecular sieves(4A $^\circ$)),

Hexane(정제 : Na+Benzophenone)



Reaction scheme

Complex 1 의 합성

50cc 쉬랭크 튜브에 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}_2]$ (100mg, 0.093mmol) 과 5-bromo-2,2'-bipyridine (46mg, 0.196mmol) 을 넣고 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (3:1)로 녹인 후 2시간 동안 환류 시킨 후 TLC로 생성물을 확인한다. 반응이 끝난 후 MeOH에 녹인 NaClO_4 를 떨어 뜨려 준다. 약 30분 동안 교반하고 침전물을 분리시킨 후 분리한 침전물을 H_2O (10cc \times 3), ether(10cc \times 3)로 세척하여 깨끗한 생성물을 얻어낸다.

Complex 2 의 합성

50cc 쉬링크 튜브에 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (100mg, 0.093mmol) 과 5-Ethynyl-2,2'-bipyridine (36mg, 0.186mmol),을 넣고 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}(3:1)$ 로 녹인 후 2시간 동안 환류 시킨다. 실험방법은 Complex 1과 유사하다.

Complex 3의 합성

50cc 쉬링크 튜브에 $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (100mg, 0.093mmol) 과 5,5'-Acetyl-Di-2,2'-bipyridine (36mg, 0.196mmol),을 넣고 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}(3:1)$ 로 녹인 후 2시간 동안 환류 시킨다. 실험방법은 Complex 1과 유사하다.

3. 결과 및 검토

합성된 착체의 광학적 성질을 측정하기 위해 UV-vis을 측정하여 Fig.1을 얻었다. 참고 문헌을 참고로 분석한 결과 UV영역에서 이리듐과 배워된 리간드의 전자전이($\pi \rightarrow \pi^*$), visible영역에서는 이리듐과 리간드사이의 전자전이($d \rightarrow \pi^*$)가 측정되었음을 알 수 있었다.

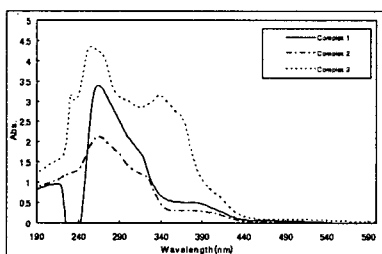


Fig 1. Complex 1, 2, 3,의 UV-vis spectra (5×10^{-5} M in CH_2Cl_2)

Photoluminescence 측정 값은 Fig 2에 보여진다. λ_{max} 은 600nm, 609nm, 645nm 로 각각 측정되었다. 착체 1, 2, 3을 비교해 보면 red shift 되는 것을 볼 수 있다. 하지만 세기의 경우 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 이유는 금속과 배워 결합된 리간드의 영향과 금속과 금속을 연결하는 가교체의 영향으로 분자의 전자이동에 영향을 주는 것으로 보인다.

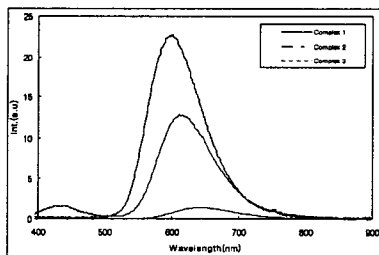


Fig 2. Complex 1, 2, 3,의 Emission spectra (5×10^{-5} M in CH_2Cl_2)

Cyclic voltammetry를 통한 전기화학적 특성에 대한 결과는 이리듐의 산화가 1.2V 영역에서 각각 관찰되었으며, 금속과 결합한 리간드의 환원이 -1.0V~2.0V 영역에서 비슷하게 나타남을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 발광특성을 갖을 수 있는 새로운 금속착체를 디자인 하고 합성한 뒤 착체들의 특성에 관한 연구 결과이다.

새롭게 합성된 착체는 FT-IR, NMR, UV-vis등과 같은 분광학적 방법으로 구조를 확인 하였고, P.L, C.V 로 착체의 광학적, 전기화학적 특성들을 측정하였다.

감사의 글

본 연구는 순천대학교 RIC(차세대 소재 퓨전그린 테크놀로지)의 지원을 받았으며 이에 감사드립니다

참고 문헌

- [1]. S. Sprouse, K. A. King, P. J. Spellane and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, **106**, 6647
- [2]. Vincent Grosshenny, Francisco M. Romero, and Raymond Ziessel, *J. Org. Chem.* 1997, **62**, 1491-1500
- [3]. J. V. Caspar and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5583
- [4]. K. A. King, P. J. Spellane and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 1431
- [5]. S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau and M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 1704