디이민 가교제를 갖는 이핵 루테늄 착체의 광발광 및 전기화학적 특성

김동환, 김화선, 곽지훈*, 이지훈**, 안호근, 우명우, Hua Ruimao***, 정민철+
순천대학교 화학공학과, *화학과, **충주대학교 고분자공학과, ***청화대학교

Synthesis and Charaterization of Photoluminescent and Electrochemical Property for Diruthenium Complex with Diimine Bridge

Dong Hwan Kim, Hwa-Seon Kim, Jee-Hoon Lee**, Ji-Hoon Kwak*, Ho-Guen An,
Myung-Woo Woo, Hua Ruimao***, Min-Chul Jung+
*Dept. Chem. Eng. Sunchon Nat'l. Univ, **Dept. Chemistry, **Dept. Chem Eng., Chungju Nat'l.Univ.
***Tsinghua Univ.

Abstract : 유기EL의 발광재료로 쓰일 수 있는 이핵 루테늄착체는 $Ru(bpy)_2Cl_2$와 새롭게 디자인한 가교체 (Bis(2,2'-dipyridyl ketenylidene)-N,N-1,6-diphenylene diamine)의 반응으로부터 합성하였고 FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-vis, P.L, C.V를 이용하여 착체의 구조분석, 광학적 특성과 전기화학적인 특성을 측정하였다.

Key Words : 유기EL, 루테늄, Photoluminescent, diruthenium, imine

1. 서 론

최근에 우리사회는 언제, 어디서나 필요한 정보를 얻을 수 있는 '유비쿼터스사회'로 진입함에 따라 각종 통신매체의 표시수단으로 사용되는 디스플레이의 개발이 급속히 진행되고 있다. 그 중에서도 유기EL의 발광재료에 대한 연구는 최근이 급속하게 확대되고 있다. 본 연구에서는 중심금속으로 루테늄을 사용하고 두 금속을 conjugated된 가교체를 사용하여 새로운 형태의 발광 이핵 루테늄 착체를 합성하였으며 이에 대한 실험결과이다.

2. 실 험

2.1 가교제 합성:

문헌의 합성 방법[1]에 따라서 (Bis(2,2'-dipyridyl kete -nylidene)-N,N- 1,6-diphenylene diamine)는 Benzidine 과 2.2'-di-pyridyl ketone으로부터 합성되었다.

2.2. [{(Ru(bpy)2}-{κ^2,κ^2- Bis(2,2'-dipyridyl ketenylidene)-N,N-1,6-diphenyldiamine)][PF_6]$_2$ 착체 합성

50cc 쉬렝크 튜브에 cis-Bis(2,2'-bipyridine)dichloro ruthenium (II)hydrate(0.400mmol)을 넣고 아르곤치환 한다. 그리고 나서 EtOH/H_2O(2:1)을 넣고 교반시키면서 $CHCl_3$ 용액을 1~2ml정도 넣는다. 여기에 Bis(2,2'-dipyridylketenylidene)-N,N-1,6-diphenylene diamine(0.2mol) 을 넣고 80℃에서 2시간 동안 환류 시키면서 반응 후 EtOH을 제거하고 과잉의 NH_4PF_6를 H_2O에 녹여 넣으면서 교반하면 침전물이 생기고 이를 건조한 다음 H_2O로 세 번 정도 세척하고 건조한 다음 CH_3CN에 녹여 여과한 후 건조하였다. 다. (수율 57%)

IR(KBr/Cm^{-1}) : 1669.3, 1659.6, 1634.6, 1629.7, 1470.6, 1462.9, 1444.6 ^{1}H-NMR(CD_3CN, ppm) : 8.5, 8.4, 8.29, 8.21-8.19, 8.0-7.9, 7.7, 7.6, 7.2, 6.6 13C-NMR(CD3CN/ppm) : 186.3, 157.1, 156.7, 155.3, 153.0, 152.6, 151.5, 138.4, 138.1, 138.0, 128.7, 127.3, 127.2, 126.3, 124.6, 124.1

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 합성한 루테늄착체의 광학적인 특성과 전기화학적인 특성을 분석하였다. 먼저 UV-vis를 이용하여 측정한 흡수 파장을 살펴보면 일반적으로 bipyridine과 루테늄의 결합을 같는 착체의 경우 n→π*나 π→π*전이, 금속과 리간드 사이의 전이(MLCT, metal to ligand charge transfer) 그리고 리간드 영역에서의 전이 (LF, ligandfield)를 갖는다. 이와 같은 가장 대표적인 착체로써는 이미 발표된 예는 [Ru(bpy)$_3$](PF_6)$_2$이다.

그림 1은 루테늄착체의 각 파장에 대한 흡수와 방출 스펙트럼을 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 합성한 루테늄착체는 246nm, 288nm에서 n→π*나 π→π*전이를 나타내고 428nm, 496nm에서 금속과 리간드 사이의 MLCT 전이를 나타낸다. 광에의한 발광파장은 600nm~800nm에 걸쳐 매우 넓은 파장 범위에 걸쳐 방출 되었으며 중심파장($\lambda_{Em.max}$)은 693nm로 나타났다. 또한 이 루테늄착체의 인광스펙트럼은 상온에서 약하게 나타났으며, 77K에서는 상온에서 보다 더 강하게 나타났

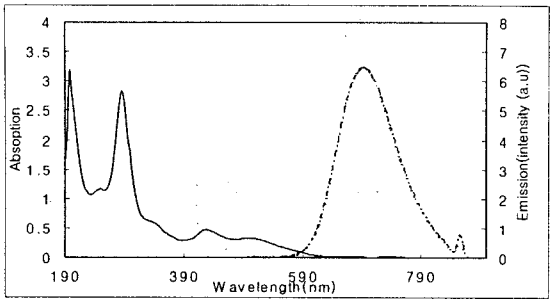

그림 1. 루테늄착체의 Absoption(—) and Emission(--) spectra (acetonitrile, at R.T, 농도=5×10^{-5}M)

다. 그림 2는 루테늄착체의 인광스펙트럼이다.

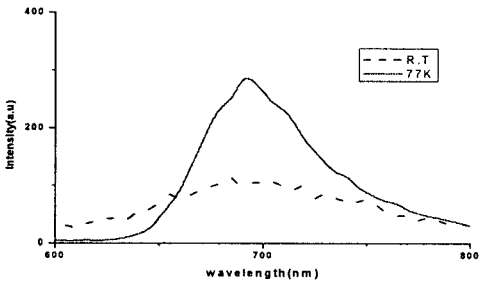

그림 2. 루테늄 착체의 인광(Phosphorescence) 스펙트럼(solid line:77K, dash line:R.T)

cyclic voltammetry를 이용하여 측정한 루테늄착체의 전기화학적인 특성을 분석한 결과는 그림 3에 나타내었다. 그림 3은 ferrocene을 중심물질로 비교해 측정한 값을 나타내고 있다.

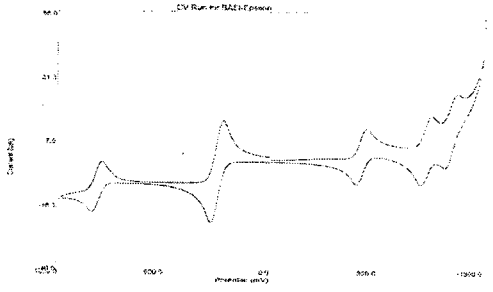

그림 3. 루테늄착체의 cyclic voltammetry (0.1M의 n-$Bu_4N(PF_6)$ MeCN 용액,(scan rate: 100mVs^{-1}, Pt 전극, reference Fe/Fe^+ : 0.44V)

여기서 이 착체의 HOMO는 6.2eV LUMO는 4.1eV에서 측정이 되었다. 그러므로 Band Gap은 2.1eV로 이 착체는 전기적인 device로 의 사용가능성도 알 수가 있다.
표 1에서는 합성한 루테늄착체의 특성들을 표로 정리하여 나타내었다.

표 1. 루테늄 착체의 Absorption, Emission, Cyclic Voltammetry data[a]

Absorption (λ_{max}/nm(ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$)	Emission (nm)	$E_{1/2}$(Ru complex),V			
		II/III	II/I	I/0	0/-1
complex	246(33537), 288(79207), 428(11989), 496(9190)	693	1.4	-0.7	-1.3	-1.5
$Ru(bpy)_3^{+2}$	451, 287	622	1.32	-1.28	-1.48	-1.73

4. 결 론

본 연구는 유기EL 발광재료의 합성을 위해 금속으로 루테늄을 이용하고 양 말단에 배위와 결합되어있는 $Ru(bpy)_2Cl_2$을 새롭게 합성한 가교체로 연결하여 이핵루테늄착체를 합성하고 구조를 분석한 후 광학적인 특성과 전기화학적인 특성을 분석한 결과 UV-vis (λ_{max}/nm(ε/$dm^3mol^{-1}cm^{-1}$)에서의 흡수 파장은 246(33537), 288(79207), 428(11989), 496(9190)을 나타냈고, 발광은 ($\lambda_{Em,max}$/nm) 693nm에서 최대 크기로 나타냈고, 인광(Phosphorescence)또한 비슷한 영역에서 측정이 되었다. 전기화학적인 특성에서는 cyclic voltammetry를 통해 1.4V, -0.7V, -1.3V, -1.5V에서 산화와 환원에 대한 값이 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 순천대학교 RIC(차세대소재퓨전그린테크놀로지)의 지원을 받았으며, Prof. Hua는 한국과학기술총연합회의 Brain Pool 프로그램(No.052-410)의 지원을 받았으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] Saeed, Ali A. H.; Khedar, Assmaa Y *Canadian Journal of Applied Spectroscopy* (1994), 39(6), 173-7.
[2] Hong Xu, Kang-Cheung Zheng, Hong Deng, Li-Jun Lin, Qian-Ling Zhang and Liang-Nian Ji. *New J. Chem*, 2003, 27, 1255-1263