

## 비피리미딘계 배위자를 골격으로 하는 Pt(II)착체의 합성 및 특성

손석환 · 안호근 · 정민철<sup>†</sup>

순천대학교 공과대학 고분자·화학공학부  
57922 전남 순천시 중앙로 255  
(2016년 1월 29일 접수, 2016년 4월 7일 수정본 접수, 2016년 4월 14일 채택)

## A Synthesis and Characterization of Pt(II) Complexes with Bipyrimidin-based Back-bone System

Seokhwan Son, Hogeun Ahn and Minchul Chung<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon, Jeonnam, 57922, Korea  
(Received 29 January 2016; Received in revised form 7 April 2016; accepted 14 April 2016)

### 요 약

본 연구에서는 2,2'-bispyrimidine (bpim), 2,2'-bipyridine (bpy), 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (5,5'-mebpy), 5'-bromo-2,2'-bipyridine (5'-brbpy), 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (5,5'-dbrbpy), 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-mebpy), 4,4'-diethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-hebpy), 1,10'-Phenanthroline (phen), 3,4,7,8'-tetramethyl-1,10'-Phenanthroline (3,4,7,8'-phen)을 사용하여 단핵 Platinum착체를 합성하였다. 합성되어진 Platinum착체의 화학적 구조를 결정하기 위해서 <sup>1</sup>H(<sup>13</sup>C)-NMR, FT-IR을 사용하였으며, 광 물리학적 특성에 대한 측정은 UV-vis, PL을 통하여 측정하였다. 합성한 Platinum착체는 356 nm~421 nm영역에서 발광파장이 확인되었으며, DMSO용액에서 내부양자효율이 0.05~0.46으로 나타났다.

**Abstract** – In this study, new platinum complexes were synthesized utilizing the ligand of a 2,2'-bispyrimidine (bpim), 2,2'-bipyridine (bpy), 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (5,5'-mebpy), 5'-bromo-2,2'-bipyridine (5'-brbpy), 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (5,5'-dbrbpy), 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-mebpy), 4,4'-diethyl-2,2'-Bipyridine (4,4'-hebpy), 1,10'-Phenanthroline (phen), 3,4,7,8'-tetramethyl-1,10'-Phenanthroline (3,4,7,8'-phen). In order to determine chemical structure of Synthesized platinum complexes, <sup>1</sup>H(<sup>13</sup>C)-NMR, UV-vis and FT-IR were used and optical physics and chemical properties were measured PL. In the case of platinum complexes, wavelength has been identified 356~421 nm. Quantum efficiency in DMSO solution was appeared 0.05~0.46.

Key words: Platinum, 2,2'-Bipyrimidine, 2,2'-dipyridyl, PL

### 1. 서 론

유기금속 착체는 유기발광다이오드[1], 분자선[2], 광전지[3], 유기 디스플레이[4]등 여러 분야에 응용하고 있으며, 그 중에서 유기금속 착체의 발광특성을 이용하기 위한 학자들의 연구가 활발하게 진행되어왔다. 1965년 W. Helfrich[5-6]등은 anthracene 단결정을 사용하여 유기 전계 발광 현상이 실현되는 것을 보고하였으나 발광 효율이 낮고 매우 높은 구동 전력을 필요로 하였기 때문에 학문적 관심을 끄는 정도에 그쳤다. 하지만 미국 Kodak사의 C. W. Tang[7]등에 의해 유기금속화합물(tri-8-hydroxyquinoxaline alumina, Alq3) 박막을

이용하여 저 전압 구동, 고 휘도의 OLED를 개발한 후 전 세계적으로 활발한 연구가 진행되었다. 그리고 영국 R. H. Friend 교수팀에 의해 poly(p-phenylenevinylene)(PPV) 박막을 이용한 고분자 OLED에 대한 결과가 보고되었다[8].

최근까지 OLED 발광효율을 향상시키기 위한 dopant 물질로서 유기금속 착체의 연구가 활발하게 진행되고 있고 다양한 종류의 금속을 이용한 착체와 이들의 합성 방법에 관하여 보고되고 있다[9-11]. 발광 착체들의 중심금속으로는 이리듐(III)이 많이 사용되고 있지만, 백금(II)착체에 대한 관심도 증가하고 있다[11]. 백금의 경우, 단파장(400~500 nm)에서의 발광특성이 보고되어 있고 결합된 배위자의 종류에 따라서 발광파장이 이동되는 것이 보고되었다[13-16].

본 연구에서는 발광용 전자재료로서 가능성을 가지는 유기발광착체를 합성하기 위하여 중심금속으로 백금과 기준 배위자로 bispyrimidine을 사용하였고, bipyridine, phenanthroline계 배위자에 다양한 치환기를 변화시켜 착체들의 광 특성 분석에 대한 결과를 보고하고자 한다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mchung@sunchon.ac.kr

\*이 논문은 KAIST 우성일 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

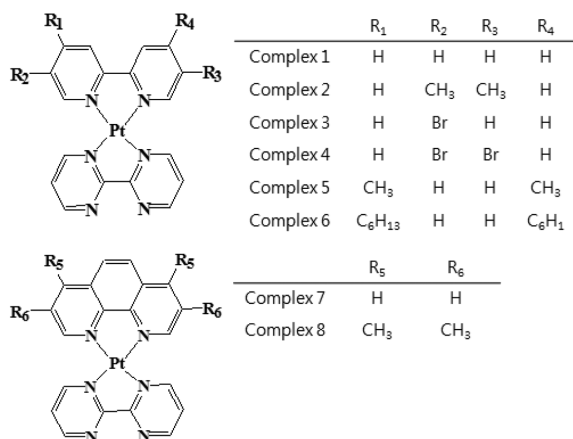


Fig. 1. Pt(II) complexes used in the study.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료 및 분석기기

본 실험에 사용된 2,2'-bispyrimidine (bpim), 5'-bromo-2,2'-bipyridine (5-brbpy), 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (5,5-brbpy), 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4-mebpy)는 보고된 문헌에 따라 합성하였다[17,18]. 그리고 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (5,5-mebpy), 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4-mebpy)는 Tokyo Chemical Industry사, bpy, AgPF<sub>6</sub>는 (Alfa Aesar사), K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>(II)는 (KOJIMA사) 제품을 구입하여 사용되었다. 사용된 모든 용매들(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MeOH, EtOH, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN, Ether, DMSO 등)은 사용하기 전 질소 분위기 하에서 정제하고 사용되었다[19]. NMR측정용 용매(CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>CN, DMSO)들은 Cambridge Isotope사로부터 구입 후 사용되었다.

또한, 합성된 착체들의 구조분석 및 광 특성은 <sup>1</sup>H(<sup>13</sup>C)-NMR(Bruker AVANCE, 400FT-NMR spectrometer(<sup>1</sup>H, 400 Hz)), FT-IR(Thermo Scientific Nicolet, iS10 FT-IR Spectrometer), UV-vis(JASCO, V-570), PL(JASCO, FP-6500)을 사용하여 측정되었다.

### 2-2. 착체 합성

#### 2-2-1. [(2,2'-bispyrimidine)PtCl<sub>2</sub>] 합성

100cc Schlenk tube 속에 존재하는 산소와 수분의 제거를 위해 아르곤과 진공을 세 번 치환 해주고, 아르곤 상태로 유지 하면서, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>(0.24 mmol)와 H<sub>2</sub>O 10 ml, 18-crown-6 ether(0.72 mmol)을 넣고 10분간 교반 시킨다. 교반 후 bpim(0.26 mmol)을 MeOH 2 ml에 녹여 투입한다. 혼합물이 담겨진 Schlenk tube는 아르곤 기체 분위기 하에서 5시간 동안 65 °C에서 reflux를 시키면 주황색 침전물이 생기며 이때, 상온으로 냉각시킨 후 필터를 사용하여 상등액을 제거한다. 침전물은 H<sub>2</sub>O(15 ml×3), MeOH(15 ml×3), ether(15 ml×3)으로 세척하고 진공 건조하여 깨끗한 화합물을 얻었다[20,21](수율: 95%).

#### 2-2-2. [(2,2'-bispyrimidine)Pt(2,2'-bipyridine)] 착체 1

100cc Schlenk tube를 아르곤과 진공을 세 번 치환 해준 후 Pt(bpim)Cl<sub>2</sub>(0.1184mmol)와 bpy(0.1302 mmol)을 넣은 후 CH<sub>3</sub>CN 50 ml를 넣는다. 아르곤 상태를 유지하면서 85 °C에서 3시간동안 reflux를 시킨 후, (AgPF<sub>6</sub> 0.296 mmol + EtOH 5 ml)를 천천히 투

입하며 85 °C에서 12시간동안 reflux를 시킨다. 반응이 끝나면 상온으로 냉각하고, 필터를 사용하여 상등액 추출한 후 진공 건조하여 깨끗한 화합물(착체 1)을 얻었다[22](수율: 60%).

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO/ppm): 8.90(dd, 2H), 8.78(dd, 1H), 8.17(t, 2H), 7.88(dd, 1H), 7.72(dd, 1H).

2-2-3. [(2,2'-bispyrimidine)Pt(5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine)] 착체 2  
착체 1의 합성 방법과 동일하게 Pt(bpim)Cl<sub>2</sub>(0.1184 mmol)을 사용하였고, bpy대신 5,5-mebpy(0.1302 mmol)와의 반응을 통해 착체 2는 합성되었다(수율: 62%).

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO/ppm): 9.15(s, 1H), 8.72(d, 1H), 8.21(t, 2H), 8.05(d, 1H), 7.89(d, 1H), 1.25(m, 3H).

2-2-4. [(2,2'-bispyrimidine)Pt(5'-bromo-2,2'-bipyridine)] 착체 3  
착체 1의 합성 방법과 동일하게 Pt(bpim)Cl<sub>2</sub>(0.1184 mmol)을 사용하였고, bpy대신 5-brbpy(0.1302 mmol)와의 반응을 통해 착체 3는 합성되었다(수율: 55%).

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO/ppm): 9.22(dd, 2H), 9.01(d, 1H), 8.97(t, 4H), 8.76(dd, 2H), 8.24(t, 1H), 7.99(ddd, 1H), 7.41(dd, 2H).

2-2-5. [(2,2'-bispyrimidine)Pt(5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine)] 착체 4  
착체 1의 합성 방법과 동일하게 Pt(bpim)Cl<sub>2</sub>(0.1184 mmol)을 사용하였고, bpy대신 5,5-brbpy(0.1302 mmol)와의 반응을 통해 착체 4는 합성되었다(수율: 55%).

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO/ppm): 9.22(dd, 1H), 8.99(t, 2H), 8.82(dd, 1H), 8.54(d, 1H), 7.41(ddd, 1H).

2-2-6. [(2,2'-bispyrimidine)Pt(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine)] 착체 5  
착체 1의 합성 방법과 동일하게 Pt(bpim)Cl<sub>2</sub>(0.1184 mmol)을 사용하였고, bpy대신 4,4-mebpy(0.1302 mmol)와의 반응을 통해 착체 5는 합성되었다(수율: 59%).

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO/ppm): 8.75(dd, 1H), 8.62(dd, 1H), 8.02(t, 2H), 7.57(t, 1H), 7.66(t, 1H) 1.91(t, 3H).

2-2-7. [(2,2'-bispyrimidine)Pt(4,4'-dihexyl-2,2'-Bipyridine)] 착체 6  
착체 1의 합성 방법과 동일하게 Pt(bpim)Cl<sub>2</sub>(0.1184 mmol)을 사용하였고, bpy대신 4,4-pebpy(0.1302 mmol)와의 반응을 통해 착체 6는 합성되었다(수율: 55%).

<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>CN/ppm): 8.60(s, 1H), 8.38(s, 1H), 8.19(d, 1H), 8.02(t, 2H), 7.46(d, 1H), 2.77(m, 2H), 1.79(m, 8H), 1.35(d, 2H), 0.96(t, 3H).

2-2-8. [(2,2'-bispyrimidine)Pt(1,10'-Phenanthroline)] 착체 7  
착체 1의 합성 방법과 동일하게 Pt(bpim)Cl<sub>2</sub>(0.1184 mmol)을 사용하였고, bpy대신 1,10-phen(0.1302 mmol)와의 반응을 통해 착체 7는 합성되었다(수율: 64%).

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO/ppm): 8.91(dd, 1H), 8.82(d, 1H), 8.25(m, 1H), 8.15(dd, 2H), 7.89(dd, 1H), 7.74(ddd, 1H).

2-2-9. [(2,2'-bispyrimidine)Pt(3,4,7,8'-tetramethyl-1,10'-Phenanthroline)] 착체 8

착체 1의 합성 방법과 동일하게 Pt(bpim)Cl<sub>2</sub>(0.1184 mmol)을 사용

**Table 1. Photophysical properties of platinum complexes ( $5 \times 10^{-5}$  M, 298 K)**

	UV/Vis ( $\lambda_{max}/nm$ )	PL (nm) (Excitation, nm)	$\phi$	$\tau$ ( $\mu s$ )	$K_r$ ( $s^{-1}$ )	$K_{nr}$ ( $s^{-1}$ )
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CN	450	606 (450)	0.062	2.2	$0.2 \times 10^5$	$0.42 \times 10^6$
Complex 1 DMSO	324, 357, 398	421 (357)	0.22	2.5	$0.88 \times 10^5$	$0.31 \times 10^6$
Complex 2 DMSO	335, 359, 380	411 (359)	0.32	1.8	$1.78 \times 10^5$	$0.38 \times 10^6$
Complex 3 DMSO	314, 323, 337	407 (337)	0.18	3.5	$0.51 \times 10^5$	$0.23 \times 10^6$
Complex 4 DMSO	300, 334, 412	356 (300)	0.12	3.7	$0.32 \times 10^5$	$0.24 \times 10^6$
Complex 5 DMSO	310, 321, 365	394 (356)	0.18	2.2	$0.82 \times 10^5$	$0.37 \times 10^6$
Complex 6 DMSO	310, 322, 329	383 (322)	0.05	3.6	$0.14 \times 10^5$	$0.26 \times 10^6$
Complex 7 DMSO	300, 335, 371	406 (335)	0.46	2.5	$1.84 \times 10^5$	$0.22 \times 10^6$
Complex 8 DMSO	316, 328, 340	399 (328)	0.21	3.4	$0.62 \times 10^5$	$0.23 \times 10^6$

하였고, bpy대신 1,10-phen(0.1302 mmol)와의 반응을 통해 착체 **8**는 합성되었다(수율: 64%).

<sup>1</sup>H-NMR(DMSO/ppm): 8.91(dd, 1H), 8.76(dd, 2H), 8.51(d, 1H), 8.25(dd, 1H), 2.76 (s, 3H), 2.67 (s, 3H).

### 3. 결과 및 고찰

백금착체의 배위자구조의 변화에 따른 특성을 알아보기 위하여 bpim배위자를 기준으로 하여 치환기가 서로 다른 배위자들로 Platinum(II)착체를 합성하였다. 유기금속 착체에 대한 양자 효율은 M. S. Lowry 등에 의해 보고된 식 (1)로 계산하였다[23]. 본 연구에서는 내부양자효율을 계산하기 위한 기준물질로 [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)( $\Phi_{em} = 0.062$ )을 사용하였다.

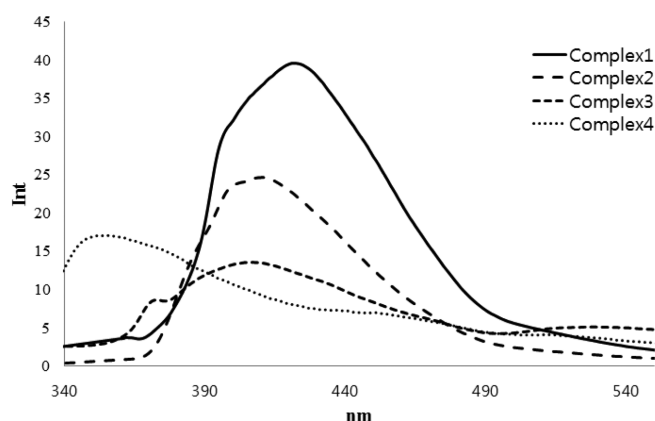
$$\Phi_s = (A_{std}/A_s)(I_s/I_{std})\Phi_{std} \quad (1)$$

착체의 radiative( $K_r$ )과 nonradiative( $K_{nr}$ )는 식 (2), (3)로 계산하였다. 이 값은 착체의 실온에서의 기저상태 수명( $\tau$ )과 발광효율( $\Phi$ )을 이용하여 계산하고 Table 1에 그 값들을 정리하였다.

$$K_r = \Phi/\tau \quad (2)$$

$$K_{nr} = (1-\Phi)/\tau \quad (3)$$

합성된 착체는 <sup>1</sup>H(<sup>13</sup>C)-NMR, FT-IR로 구조를 분석하였다. 모든 착체는 동등한 고리 금속 배위자(bpim, bpy)를 포함하기 때문에 <sup>1</sup>H-NMR의 수소의 위치가 9.0~7.0 ppm에서 비슷한 스펙트럼을 보인다. 착체 **1**의 합성에 사용된 bpy배위자는 -N=CH-결합의 H가 8.58 ppm에서 스펙트럼을 보이며 착체 **1**에 합성된 후 8.78 ppm으로 고자기장으로 chemical shift하였다. 착체 **2**는 R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>에 CH<sub>3</sub>를 가지고 있으며 착체 **2**에 사용된 배위자보다 1.12ppm만큼 저자기장으로 chemical shift하여 1.25 ppm에서 CH<sub>3</sub>의 스펙트럼을 보인다. 착체 **3**, **4**의 경우 Br의 결합을 확인하기 위하여 FT-IR로 분석한 결과 C-Br 신축진동 피크가 500~600 cm<sup>-1</sup>에서 나타났고, 착체 **3**은 배위자와 비교하여 R<sub>2</sub> 자리에 있는 H가 8.72 ppm에서 9.01 ppm으로 chemical shift함을 보인다. 착체 **5**는 CH<sub>3</sub>가 R<sub>1</sub>과 R<sub>4</sub> 자리에 있어 착체 **2**와는 다르게 1.91 ppm에서 CH<sub>3</sub>의 스펙트럼이 고자기장에서 보임을 알 수 있다. 4,4-mebpy배위자와 착체 **5**의 CH<sub>3</sub>에 H는 2.42 ppm에서 1.91 ppm으로 chemical shift하였다. 이는 CH<sub>3</sub>가 중심금속으로 전자를 주어 전자 밀도가 작아지기 때문으로 생각되어 진다. 착체 **6**은 R<sub>1</sub>과 R<sub>4</sub> 자리에 헥실기를 가지고 있기 때문에 <sup>1</sup>H-NMR분석 결과 2.77, 1.79, 1.35 ppm에서 CH<sub>2</sub>와 0.96 ppm에서 CH<sub>3</sub>의 스펙트럼이 보이고, 4,4-hebpy배위자와 비교하면 착체 **5**의 H-NMR분석 결과와 동일하게 저자기장

**Fig. 2. Emission spectra of complexes 1~4 in DMSO at 298 K.**

쪽으로 chemical shift함을 보인다. 착체 **7**과 착체 **8**은 착체 **1**보다 전자의 밀도가 더 높기 때문에 7.67 ppm에서 -HC=CH-의 스펙트럼이 보이고, 착체 **8**은 R<sub>5</sub>와 R<sub>6</sub>의 자리에 CH<sub>3</sub>를 가지고 있기 때문에 2.76 ppm과 2.67 ppm에서 CH<sub>3</sub>의 스펙트럼이 보인다.

모든 착체는 기준배위자인 bpim의 구조를 가지고 있으며, 결합된 배위자는 모두 bpy, 1,10-phen의 기본골격을 가지고 H, CH<sub>3</sub>, Br으로 치환되어 있다. 착체 **2~4**는 bpy계 배위자의 5번 위치에 서로 다른 치환기를 가지고 있다. 착체 **2**는 R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub> 자리에 CH<sub>3</sub>를 가지고 있고, 착체 **3**은 R<sub>2</sub> 자리에만 Br이 결합되어 있다. 착체 **4**는 착체 **3**과 다르게 R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub> 모두 Br으로 치환되어 있다. 이들 치환기는 전기음성도가 다르기 때문에 합성된 Pt착체들은 서로 전자의 밀도와 중심금속으로 제공할 수 있는 전자의 양도 다르게 된다. 이들 치환기의 변화에 따라 발광파장은 착체 **1**은 421 nm, 착체 **2**는 411 nm, 착체 **3**은 407 nm, 착체 **4**는 356 nm으로 치환기의 전기음성도가 커짐에 따라 단파장(Blue Shift)으로 이동하는 경향을 보인다. 내부양자효율은 CH<sub>3</sub>가 있는 착체 **2**는 0.32로 착체 **1**보다 0.1증가하지만 Br를 하나를 가지고 있는 착체 **3**은 0.18로 감소하고 Br를 두 개를 가지는 착체 **4**는 0.12로 감소한다. 하지만, 기저상태 수명( $\tau$ )값은 내부양자효율의 경향과는 반대로 착체 **2**는 1.8  $\mu s$ , 착체 **3**는 3.5  $\mu s$ , 착체 **4**는 3.7  $\mu s$ 로 증가함을 보인다. 식 (2), (3)으로 계산된 기저상태가 되어 발광특성을 보이며 바닥상태로 돌아오는 에너지( $K_r$ )와 기저상태 된 후 발광을 하지 않고 바닥상태로 돌아오거나 소멸되는 에너지( $K_{nr}$ )도 같은 경향을 보인다. 착체 **1**과 비교하여 착체 **2**의 치환기인 CH<sub>3</sub>는 전자를 제공하는 역할을 하기 때문에 배위자의 전자밀도가 증가하게 되고, 이에 따라 중심금속으로 이동하는 전자의 힘이 강해지기 때문에 내부양자효율을 높아지는 것으로 보인다. 착체 **1**과 비교하여 착체 **3**과

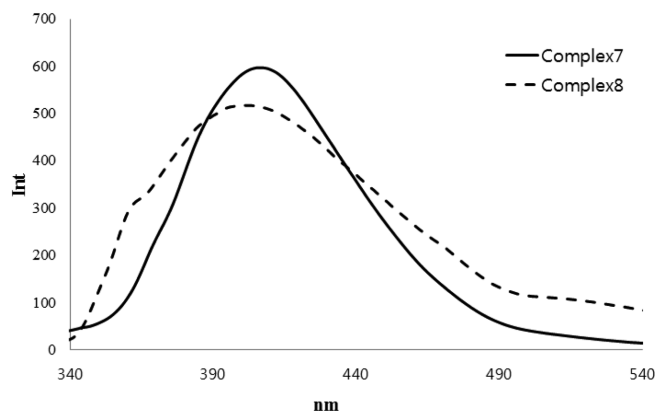


Fig. 3. Emission spectra of complexes 5 and 6 in DMSO at 298 K.

4는 Br이 배위자의 전자를 끌어당기려는 성질을 가지고 있기 때문에 중심금속으로 이동하는 전자의 힘이 약해져서 내부양자효율을 착체 1보다 낮아지게 되는 것으로 보인다. 또한, 착체 3과 4를 비교하면 R<sub>2</sub>에 Br을 가지고 있는 착체 3보다 R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub>에 Br기를 가지고 있는 착체 4의 내부양자효율이 더 낮다는 것을 알 수 있다. 이는 착체 3이 R<sub>2</sub>에만 결합된 Br이 전자를 끌어당기는 힘이 착체 4보다 적기 때문에 중심금속으로 이동할 수 있는 전자의 양이 많아지기 때문으로 여겨진다.

착체 5는 4번 위치의 R<sub>1</sub>와 R<sub>4</sub>에 CH<sub>3</sub>를 가지고 있고, 착체 2는 R<sub>2</sub>와 R<sub>3</sub> 자리에 CH<sub>3</sub>를 가지고 있기 때문에 치환기의 위치에 따라 발광특성이 다르게 나타남을 알 수 있다. 착체 5는 착체 2보다 발광 파장이 단파장으로 이동하였고, 양자효율은 0.18로 0.14만큼 감소하였다.  $\tau$ 는 2.2  $\mu$ s로 증가하는 경향을 보인다. 이는 착체 5에 있는 전자를 밀어주는 치환기인 CH<sub>3</sub>가 중심금속보다 멀어짐에 따라 중심금속으로 전달되는 전자의 힘이 달라지기 때문으로 보인다.

착체 6은 착체 5와 동일하게 bpy계 배위자의 R<sub>1</sub>와 R<sub>4</sub>에 치환기가 결합되어 있으며, 착체 6은 헥실기를 가지고 있다. 착체 5보다 치환기가 갖는 탄소 수가 증가한 착체 6은 발광파장이 383 nm로 단파장으로 이동하였고, 내부양자효율은 0.05,  $\tau$ 는 3.6  $\mu$ s로 내부양자효율이 매우 낮은 값을 보이는 것을 알 수 있다. 이들 착체의 발광특성에 대한 측정 결과로 치환기가 갖는 탄소의 수가 많아지면 내부양자효율 및 발광파장에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

착체 7은 착체 1과 다르게 bpy배위자 대신 1,10-phen을 배위자로 사용하였다. 착체 7은 발광파장이 406 nm로 착체 1보다 단파장으로

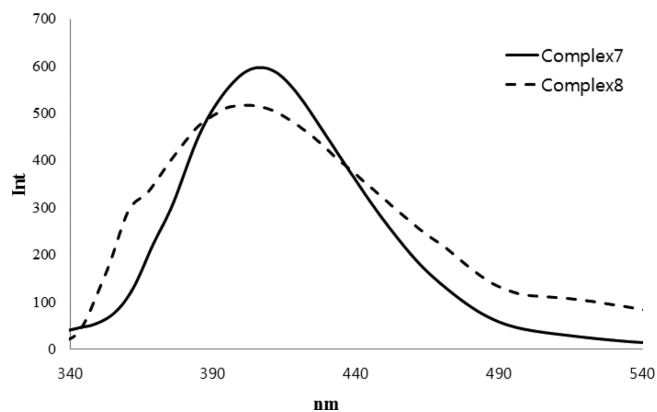


Fig. 4. Emission spectra of complexes 7 and 8 in DMSO at 298 K.

이동하였고, 내부양자효율은 0.46,  $\tau$ 는 2.5  $\mu$ s로 측정되었다. 착체 7이 착체 1보다 전자밀도가 높기 때문에 양자효율이 향상 되는 경향이 나타난 것으로 보인다. 착체 8은 1,10-phen배위자의 3,4,7,8번 위치에 CH<sub>3</sub>의 치환기가 결합되어 있다. 착체 8의 발광파장은 399 nm로 착체 7보다 단파장으로 이동하였다. 내부양자효율은 0.21,  $\tau$ 는 3.6  $\mu$ s로 측정되었다. 착체 7과 착체 8의 발광특성은 착체 1과 2를 비교한 발광특성과 다르게 결합된 치환기로 인하여 내부양자효율이 감소하고  $\tau$ 가 증가하는 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 착체 8에 결합된 CH<sub>3</sub>는 착체 2보다 2개가 더 많고, 착체 4와 착체 2의 발광특성의 차이처럼 치환기가 중심금속으로 부터의 거리가 멀어짐에 따라 중심금속으로 이동하는 전자의 힘이 착체 2와는 달라 이와 같은 경향을 보인다. 착체 1~8의 흡수 파장, 발광특성 및 양자효율은 (Table 1)에 정리하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Pt(bpim)Cl<sub>2</sub>를 다양한 치환기를 가진 배위자와 합성하여 배위자의 치환기에 따른 발광특성의 변화를 알아보고자 하였다. 합성된 모든 착체들은 <sup>1</sup>H(<sup>13</sup>C)-NMR로 합성여부와 구조를 확인하였다. 합성된 착체들은 배위자의 치환기에 따라 Blue Shift (421 nm (착체 1) ▶ 411 nm (착체 2) ▶ 407 nm (착체 3) ▶ 356 nm (착체 4))하는 경향을 보였다. 착체 1~4는 치환기의 전기음성도에 따라 중심금속으로 이동하는 전자의 힘이 달라져 내부양자효율이 착체 1은 0.22, 착체 2는 0.32, 착체 3은 0.18, 착체 4는 0.12로 나타나는 것을 확인하였다. 또한, 치환기의 위치가 중심금속으로 멀어짐에 따라 착체 5는 발광파장이 394 nm로 착체 2보다 단파장으로 이동하였으며, 내부양자효율은 0.18,  $\tau$ 는 2.2  $\mu$ s로 치환기의 위치가 발광특성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

착체 5와 착체 6의 치환기의 탄소의 수에 따라 착체 6은 발광파장이 383 nm, 내부양자효율이 0.05,  $\tau$ 는 3.6  $\mu$ s로 발광파장은 착체 5보다 단파장으로 이동했고, 내부양자효율은 감소하고  $\tau$ 는 증가하는 경향이 나타났다.

착체 7과 8을 1,10-phen계 배위자를 합성한 착체들이다. bpy계 배위자를 합성한 착체 1과 비교하여 착체 7은 발광파장이 406 nm로 단파장으로 이동하였으며, 내부양자효율은 0.46으로 증가하고,  $\tau$ 는 착체 1과 동일한 값을 가진다. 착체 8은 다른 착체들보다 치환기의 수가 많은 배위자를 사용하여 합성하였고, 발광파장은 착체 7보다 399 nm로 감소하였다. 내부양자효율은 0.21로 착체 7보다 감소하고,  $\tau$ 는 3.4  $\mu$ s로 증가하는 경향을 보인다.

합성된 착체들의 발광특성에 대한 결과로 치환기의 전기음성도가 커지고 탄소의 수가 많아지게 되면 발광파장이 단파장으로 이동한다는 것과 내부양자효율은 감소하지만 기저상태의 수명은 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한, 모두 broad피크를 보이며 tail이 길게 나타나기 때문에 디스플레이용 발광소자보다 온화한 빛의 구현이 필요한 조명용 발광 소자에 활용하는 것이 적합할 것으로 보인다.

#### 감 사

이 논문(저서)은 2014년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의 인력양성사업의 지원(NRF-2014H1C1A1066844)과 2015년 순천대학교 학술연구비 공모과제(2015-0137)로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

- Harima, Y., Okazaki, H., Kunugi, Y., Yamashita, K., Ishii, H. and Seki, K., "Formation of Schottky Barriers at Interfaces Between Metals and Molecular Semiconductors of p and n Type Conductances," *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1059-1061(1996).
- Reimers, J. R., Lu, T. X., Crossley, M. J. and Hush, N. S., "Molecular Electronic Properties of Fused Rigid Porphyrin-oligomer Molecular Wires," *Nanotechnology*, **7**, 424-429(1996).
- Maree, C. H. M., Roosendaal, S. J., Savenije, T. J., Schropp, R. E. I., Schaafsma, T. J. and Habraken, F. H. P. M., "Photovoltaic Effects in Porphyrin Polymer Films and Heterojunctions," *J. Appl. Phys.*, **80**, 3381-3389(1996).
- Kido, J., Kimura, M. and Nagai, K., "Multilayer White Light-emitting Organic Electroluminescent Device," *Science*, **267**, 1332-1334 (1995).
- Helfich, W. and Schneider, W. G., "Recombination Radiation in Anthracene Crystals," *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 229-232(1965).
- Helfich, W. and Schneider, W. G., "Electrical Conduction and Low Voltage Blue Electroluminescence in Vacuum-deposited Organic Films," *J. Chem. Phys.*, **44**, 2902-2909(1966).
- Tang, C. W., VanSlyke, S. A. and Chen, C. H., "Electroluminescence of Doped Organic Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610-3616 (1989).
- Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L. and Holmes, A. B., "Light-emitting Diodes Based on Conjugated Polymers," *Nature* **347**, 539-541(1990).
- Yu, H. J., Chung, K. W., Chun, B. H. and Kim, S. H., "Study on Electroluminescence of the Phosphorescent Iridium(III) Complex Prepared by Ultrasonic Wave," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(3), 325-329(2011).
- Sauvageot, E., Marion, R., Sguerrac, F., Grimault, A., Daniellou, R., Hamel, M., Gaillard, S. and Renaud, J. L., "Iridium(III) Dipyriddyamine Complexes: Synthesis, Characterization and Catalytic Activities in Photoredox Reactions," *Org. Chem. Front.*, **1**, 639-644(2014).
- Pal, A. K., Ducharme, P. D. and Hanan, G. S., "Enhanced Stereoselectivity in a di-Ru(II) Complex of an Achiral Bis-bidentate Ligand," *Chem. Commun.*, **50**, 3303-3305(2014).
- Nisic, F., Colombo, A., Dragonetti, C., Roberto, D., Valore, A., Malicka, J. M., Cocchi, M., Freemane, G. R. and Williams, J. A. G., "Platinum(II) Complexes with Cyclometallated 5- $\pi$ -delocalized-donor-1, 3-di (2-pyridyl) Benzene Ligands as Efficient Phosphors for NIR-OLEDs," *J. Mater. Chem. C.*, **2**, 1791-1800(2014).
- Unger, Y., Meyer, D., Molt, O., Schildknecht, C., Münster, I., Wagenblast, G. and Strassner, T., "Green-Blue Emitters: NHC Based Cyclometallated [Pt(C<sup>\*</sup>C\*)(acac)] Complexes," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 10214-10216(2010).
- Yang, X., Wang, Z., Madakuni, S., Li, J. and Jabbour, G. E., "Efficient Blue and White Emitting Electrophosphorescent Devices Based on Platinum(II)[1, 3 Difluoro 4, 6 di-(2-pyridinyl) benzene] Chloride," *Adv. Mater.*, **20**, 2405-2409(2008).
- Brooks, J., Babayan, Y., Lamansky, S., Djurovich, P. I., Tsyba, I., Bau, R. and Thompson, M. E., "Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometallated Platinum Complexes," *Inorg. Chem.*, **41**, 3055-3066(2002).
- Cocchi, M., Kalinowski, J., Fattori, V., Williams, J. A. G. and Murphy, L., "Color-variable Highly Efficient Organic Electrophosphorescent Diodes Manipulating Molecular Exciton and Excimer Emissions," *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 073309-073309-3(2009).
- Schwab, P. F. H., Fleischer, F. and Mich, J., "Preparation of 5-brominated and 5, 5'-dibrominated 2, 2'-bipyridines and 2, 2'-bipyrimidines," *J. Org. Chem.*, **67**, 443-449(2002).
- Brotschi, C., Mathis, G. and Leumann, C. J., "Bipyridyl and Biphenyl DNA: A Recognition Motif Based on Interstrand Aromatic Stacking," *Chem Eur. J.*, **11**, 1911-1923(2005).
- Armarego, W. L. F. and Perrin, D. D., "Purification of Laboratory Chemicals," *Butterworth-Heinemann*. (1995).
- Chung, M. C., Jo, W. K., Son, S. H., Kwak, C. H., Lee, J. H. and Ahn, H. G., "Synthesis and Characterization of the Monomeric Platinum(II) Complexes with 2, 2'-Bipyridine Back-Bone Ligand," *Advanced Materials Research*, **811**, 554-556(2012).
- Jo, W. K., Kwak, C. H., Lee, J. H., Jung, S. C., Ahn, H. G. and Chung, M. C., "Synthesis and Characterization of Platinum (II) Complexes Containing Spiro System," *J. Nanosci Nanotechnol*, **13**(6), 4350-4354(2013).
- Zhou, M., Robertson, G. P. and Roovers, J., "Comparative Study of Ruthenium(II) Tris (bipyridine) Derivatives for Electrochemiluminescence Application," *Inorganic Chemistry*, **44**, 8317-8325 (2005).
- Lowry, M. S., Hudson, W. R., Pascal, R. A. Jr, and Bernhard, S., "Accelerated Luminophore Discovery Through Combinatorial Synthesis," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 14129-14135(2004).