

무거운 란타넘이온의 전기화학적 거동 및 중금속이온의 킬레이트형 착물의 합성 및 특성에 관한 연구(제2보). 8배위 텅스텐(IV)과 세륨(IV)의 킬레이트형 착물의 합성 및 특성

姜三祐 · 張珠琬[†] · *徐武烈 · 李杜淵 · 崔元鍾

한남대학교 이과대학 화학과

*한국원자력연구소

(1992. 2. 10 접수)

Studies on the Electrochemical Behavior of Heavy Lanthanide Ions and the Synthesis, Characterization of Heavy Metal Chelate Complexes(II). Synthesis and Characterization of Eight Coordinate Tungsten(IV) and Cerium(IV) Chelate Complex

Sam Woo Kang, Choo Wan Chang[†], *Moo Yul Suh, Doo Youn Lee and Won Jong Choi

Department of Chemistry, Han Nam University, TaeJön 300-791, Korea

*Korea Atomic Energy Research Institute, TaeJön 301-353, Korea

(Received Feb. 10, 1992)

요 약. 질소와 산소를 주게원자로 가진 5,7-dichloro-8-quinolinol[Hdcq]와 8-배위하는 텅스텐(IV)과 세륨(IV) 착물과 질소와 황을 주게원자로 가진 2-mercaptopyrimidine[Hmpd] 리간드와 8-배위 텅스텐(IV) 착물을 합성하였으며 두자리 리간드 5,7-dichloro-8-quinolinol(Hdcq)과 2-mercaptopyrimidine(Hmpd)을 포함하고 있는 새로운 계열의 혼합 리간드 8-배위 텅스텐(IV) 착물들을 합성하여 TLC법으로 분리하였다. 각각의 화학종 W(dcq)₄, W(dcq)₃(mpd)₁, W(dcq)₂(mpd)₂, W(dcq)₃와 W(mpd)₄의 MLCT 최대 흡수파장은 700nm, 680nm, 625nm, 581, 그리고 571nm($\epsilon_{\max} = \sim > \times 10^4$)로 낮은 에너지에서 나타나며 Ce(dcq)₄의 특성파장은 520nm($\epsilon_{\max} = \sim > \times 10^4$)에서 나타났다. ¹H-NMR로 배워된 위치의 proton의 화학적 이동값이 W(dcq)₄ [H₂:8.88ppm]; W(dcq)₃(mpd)₁ [H₂:9.30, H₆:9.18ppm]; W(dcq)₂(mpd)₂ [H₂:9.72, H₆: 8.95ppm]; W(dcq)₁(mpd)₃ [H₂:9.77, H₆: 9.39ppm]; W(mpd)₄ [H₆: 8.80ppm]; Ce(dcq)₄ [H₂: 9.30ppm]이었다. 이 착물들에 대한 광활성 착물로서의 특성을 알아보기 위하여 극성용매인 DMSO 90℃에서 반응속도론적 안정성을 UV-Vis. 분광법으로 조사하여 안정도의 순위는 W(dcq)₃(mpd)₁;k_{obs.} = 3.8×10^{-6} > W(mpd)₄;k_{obs.} = 6.0×10^{-6} > W(dcq)₄;k_{obs.} = 6.4×10^{-6} > W(dcq)₂(mpd)₂;k_{obs.} = 7.0×10^{-6} > W(dcq)₁(mpd)₃;k_{obs.} = 1.7×10^{-5} 로 각기 16일, 10일, 9일, 8일, 그리고 4일까지 안정하였으며 구조적 특성으로 고찰하였다. Xylene과 DMSO 90℃에서 W(mpd)₄는 Xylene에서 k_{obs.} = 3.6×10^{-6} (16일), DMSO에서 k_{obs.} = 6.0×10^{-6} (10일)로 매우 안정하였다.

ABSTRACT. An attempt was made to prepare two series of tetrakis eight-coordinate tungsten(IV) and cerium(IV) complexes containing the 5,7-dichloro-8-quinolinol(N: π -acceptor atom, O: π -donor atom) ligand. Tetrakis eight-coordinate tungsten(IV) complex of 2-mercaptopyrimidine(N: π -ac-

ceptor atom, S: π -donor atom) ligand have also been prepared. And the new series of mixed-ligand eight-coordinate tungsten(IV) complexes containing bidentate ligands 5,7-dichloro-8-quinolinol and 2-mercaptopyrimidine have been prepared, isolated by TLC and characterized. $W(dcq)_4$, $W(dcq)_3(mpd)_1$, $W(dcq)_2(mpd)_2$, $W(dcq)_1(mpd)_3$, and $W(mpd)_4$ complexes of MLCT absorption band appeared to 710nm, 680nm, 625nm, 581nm, and 571nm ($\epsilon_{max} = > \sim \times 10^4$) on low-energy respectively. The specific absorption wave length of $Ce(dcq)_4$ is appeared 520nm ($\epsilon_{max} = > \sim \times 10^4$). The Chemical shift values by proton of coordinated position appeared to $W(dcq)_4$ [$H_2: 8.9ppm$]; $W(dcq)_3(mpd)_1$ [$H_2: 9.3, H_6: 9.2ppm$]; $W(dcq)_2(mpd)_2$ [$H_2: 9.7, H_6: 8.95ppm$]; $W(dcq)_1(mpd)_3$ [$H_2: 9.8, H_6: 9.4ppm$]; $W(mpd)_4$ [$H_6: 8.8ppm$]; $Ce(dcq)_4$ [$H_2: 9.3ppm$] with 1H -NMR. The inertness of mixed-ligand eight coordinate tungsten(IV) complexes have been investigated by UV-Vis. spectroscopic method in dimethylsulfoxide at 90°C. The inertness of $W(dcq)_n(mpd)_{4-n}$ complexes showed the following order, $W(dcq)_3(mpd)_1$; $k_{obs.} = 3.8 \times 10^{-6} > W(mpd)_4$; $k_{obs.} = 6.0 \times 10^{-6} > W(dcq)_4$; $k_{obs.} = 6.4 \times 10^{-6} > W(dcq)_2(mpd)_2$; $k_{obs.} = 7.0 \times 10^{-6} > W(dcq)_1(mpd)_3$; $k_{obs.} = 1.7 \times 10^{-5}$, which showed the inertness until 16days, 10days, 9days, 8days, and 4days. The $W(mpd)_4$ is very inert as $k_{obs.} = 3.6 \times 10^{-6}$ (16days) in xylene at 90°C and $k_{obs.} = 6.0 \times 10^{-6}$ (10days) in DMSO at 90°C.

Key Words : New series of 8-coordinated $W(IV)$ and $Ce(IV)$ complexes, UV-Visible spectra, 1H -NMR spectra, Inertness.

1. 서 론

스핀이 쌍을 이루고 (d^2), 8-배위된 텅스텐(IV) 착물은, 이들이 광활성배위 화합물로 태양 에너지의 저장 및 전환¹, 유기화합물 및 고분자 물질합성의 광활성 촉매로 이용되는 Ru(II) diimine (d^6 , Oh) 착물과 유사한 특성을 가지고 있다.²

그러나 Ru(II) diimine 착물의 경우 Ru(II) 소재가 매우 제한되어 있어 구하기 어렵고, 값이 비싼 반면에 W(IV)와 Mo(IV)는 값싸고 쉽게 구하여 이용할 수 있는 장점이 있고 리간드를 변화시키면서, 들뜬 상태의 에너지를 조절하기가 쉬우므로 광활성 배위화합물로서 이용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

일반적으로 이들 광활성 배위 화합물들이 가져야 하는 특성 중에서 중요한 것은 햇빛을 상당량 흡수할 수 있어야 하며(400~800nm), 산화환원 cycle 중 전환 반응이 일어나지 않고, 좋은 quantum yield를 주어야 한다.³

1970년대 Archer group에서는 π -받게원자(질소)와 π -주게원자(산소)를 가진 두 자리 리간드인 피콜산류와 퀴놀린류 등을 이용하여 순수한 테트라키스 텅스텐(IV) 및 몰리브데늄(IV) 착물인 $W(pic)_4$, $W(epic)_4$, $W(mpic)_4$, $W(Q)_4$, $W(QCl)_4$, $W(QCl_2)_4$, $W(QBr)_4$, $W(QBr_2)_4$, $W(QI)_4$, $W(QI_2)_4$ 및 $Mo(pic)_4$, $Mo(dcq)_4$ 등을 합성하였으

며⁴⁻⁹, 또한 혼합된 리간드 텅스텐(IV) 착물인 $W(pic)_n(dcq)_{4-n}$ ($n=0, 1, 2, 3, 4$) 및 $W(mpic)_n(dcq)_{4-n}$ 을 합성하여 각각의 화학종을 분리하였으며, 1980년대에 이르러 π -받게원자(질소)와 π -주게원자(황)을 가지고 있는 새로운 두 자리 리간드 2-메르캅토펜피리미딘을 택하여 순수한 테트라키스 $W(mpd)_4$ ¹⁰와 혼합된 리간드 $W(mpd)_n(mpic)_{4-n}$ 및 $W(mpd)_n(bmpd)_{4-n}$ ¹¹가 합성되어졌다.

이들 착물들은 X-Ray 결정법을 통하여 8-배위, 12면체(D_{2d}) 구조임을 밝혔으며, 분광학적 연구를 통하여 큰 몰흡광계수($\epsilon_{max} > 10^4$)를 가지고 낮은 에너지($13,000 \sim 17,500cm^{-1}$)의 금속 \rightarrow 리간드 전하이동(MLCT) 흡수띠를 광범위하게 가지고 있으며, 상당량의 빛을 흡수하며 전환반응이 일어나기 힘든 착물임을 밝히고, 리간드의 전환기에 따른 MLCT 흡수띠의 변화를 보고하였다.

한편, E. L. Mutttert와 C. M. Wright¹²는 란타늄원소(III), (IV)에 두 자리 리간드 tropolone을 이용하여 $Ln(trop)_3$ 과 $Ln(trop)_4$ 를 합성하여 분광학적 특성과 6-배위, 8-배위 착물들의 입체적 구조를 규명하였다.

R. J. Nowak와 R. D. Archer¹³는 $W(dcq)_n(mpic)_{4-n}$ 착물들을 합성하여 전기화학적 연구를 통하여 순환전압전류법으로 얻은 $W(IV) \rightarrow W(V)$ 의 산화전위가 (0.404~0.275eV)이고 MLCT의 에너지($\pi^* \leftarrow d$)가 (2.07~1.76

eV)임을 조사하여 $W(dcq)_n(mpc)_4-n$ 착물들이 광활성 배위화합물로서 좋은 특성을 가지고 있다고 보고하고 있다.

그러나 반응속도론적인 관점에서 착물의 안정도를 나타내는 inertness에 관한 보고는 미비한 실정이며, 다만 알려진 바로는 $[Mo(CN)_8]^{4-}$ 의 경우 암실에서 30일 동안 치환반응이 일어나지 않았음이 알려져 있고, C. H. Chang^{14,15}에 의하여 순수한 테트라키스 착물 $W(dcq)_4$ 와 $W(epic)_4$ 착물이 90°C의 크실렌과 디메틸설폭시드 용매에서의 반응속도상수를 $W(epic)_4$ 의 경우 크실렌 용액에서 $k_{obs}(sec^{-1})=2.1 \times 10^{-5}$, 디메틸설폭시드 용액에서 $k_{obs}(sec^{-1})=2.0 \times 10^{-5}$, $W(dcq)_4$ 는 크실렌 용액에서 $k_{obs}(sec^{-1})=1.0 \times 10^{-6}$, 디메틸설폭시드 용액에서 $k_{obs}(sec^{-1})=6.4 \times 10^{-6}$ 와 같이 매우 안정한 착물임을 보고하고 있다.

이때 이들 착물들은 과량의 리간드 존재하에 고온의 결렬한 반응과 UV-Lamp(365nm)로 반응을 시켜도 치환 반응은 일어나지 않았으며 공기나 수분 혹은 디메틸설폭시드의 산소원자 전이에 의하여 $W(IV)$ 착물이 산화되어 8-배위되었던 리간드를 잃고 $W(IV)$ 의 불용성 산화물로 되었음을 UV-Vis. 스펙트럼과 ¹H-nmr 스펙트럼으로부터 확인하여 보고하고 있다.

따라서 본 연구에서는 π -받게원자(질소)와 π -주게원자(산소)를 가지고 있는 5^o-ring인 두 자리 리간드 5, 7-dichloro-8-quinolinol(Hdcq 1)과 가벼운 란타(IV) 이온과 $W(IV)$ 의 8-배위 착물을 합성하고, π -받게원자(질소)와 π -주게원자(황)를 가지고 있는 4^o-ring인 2-mercaptopyrimidine(Hmpd 2)로 역시 8-배위 착물 합성을 시도하며 더 나아가 mpd⁻와 dcq⁻로 아직 보고되지 않은 새로운 계열의 혼합 리간드 8-배위 텅스텐(IV) 착물들을 합성하여 TLC 분리법으로 분리된 각각의 complex 화학종을 분광법으로 characterization하고자 한다. 그리고 반응속도론적 안정성을 조사하여 이미 발표된 8-배위 착물들과 광활성 8-배위 화합물들의 특성

을 고찰하여 photo reaction center로서의 합성된 화합물들의 이용성을 조사코자 한다.

2. 실험

2.1 시 약

착물 합성을 위한 시발 물질로 $W(CO)_6$ 과 $(NH_4)_2Ce(SO_4)_4$ 는 Aldrich사의 특급시약을 사용하였다. 5, 7-dichloro-8-quinolinol(Hdcq), 2-mercaptopyrimidine (Hmpd)과 1,8-bis(dimethylamino) naphthalene(관용명; proton sponge)은 Aldrich사의 특급시약을 사용하였다. Mesitylene과 TLC 전개 용매인 클로로포름과 아세톤은 Baker사제 특급시약을 사용하였다. 실리카겔이 코팅된 TLC plate(20×20cm, thickness 2.0mm)는 Merck 사제를 사용하였다.

디메틸설폭시드는 수소화칼슘을 넣고 3일간 환류하여 낮은 압력하에서 분별증류(bp. 100°C 13mmHg)하여 4A분자체를 넣어 4일간 방치한 후 Ar 기체로 bubbling 시켜 사용하였다.

2.2 합 성

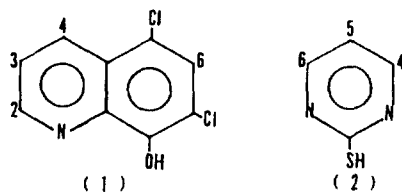
2.2.1 Bis(acetonitrile) tetrabromotungsten(IV) 합성

King과 McCarley의 방법¹⁶으로 $W(CO)_6$ (12.5g, 35.5mmol)과 40ml의 아세트니트릴을 질소 기체하에 300ml 삼구 플라스크에서 교반시키면서 pressur-equalizing dropping funnel로 bromine(11.35g, 3.6ml, 71.0mmol)을 교반중인 용액에 한 방울씩 첨가하여 일산화탄소 발생을 서서히 일어나도록 하면서 실온에서 약 12시간 반응시켜 얻은 초록색의 $WBr_4(CH_3CN)_2$ 을 질소 기체하에서 덮개가 부착된 여과장치를 써서 아세트니트릴(3×40ml)로 씻고 KOH 하의 100°C에서 진공건조시킨 후 공기 중에서 산화력이 매우 강하므로 질소기체하의 glove box에서 취급 보관하였다.

2.2.2. Tetrakis(2-mercaptopyrimidinato) tungsten(IV)

[$W(mpd)_4$] 합성

방법 1. 250ml 삼구 플라스크에 Bis(acetonitrile) tetrabromotungsten(IV) (0.62g, 1.0mmol), 2-mercaptopyrimidine(0.48g, 4.0mmol)과 proton sponge(0.85g, 4.1mmol)를 넣고 질소 기체하에서 클로로포름(40ml)을 가하고 실온에서 2시간 교반시키고 감압 증발시켜 자주색 생성물을 얻어 이를 100°C에서 진공 승화법으로 정제하여 68%의 수득률을 얻었으며 KOH하에서 진공 건조시킨 후에 검정색 덩개로 햇빛을 차단하여 보관하였



다.

방법 2. 250ml 삼구플라스크에 $W(CO)_6$ (0.35g, 1.0mmol), 2-mercaptopyrimidine(0.48g, 4.0mmol)과 mesitylene (75ml)을 넣고 질소 기체하에서 8시간 반응시켜 자주색 생성물을 얻어 100℃에서 진공 승화법으로 정제하여 71%의 수득률을 얻었으며 KOH하에서 진공 건조시킨 후에 검정색 덮개로 햇빛을 차단하여 보관하였다.

2.2.3 Tetrakis(5, 7-dichloro-8-quinolinolato) tungsten (IV) [$W(dcq)_4$] 합성

$W(dcq)_4$ 는 $W(mpd)_4$ 와 같은 방법으로 합성방법 1과 방법 2에 의해 합성하였으며, 초록색의 생성물을 100℃에서 진공 승화법으로 정제하여 71%의 수득률을 얻었으며 KOH하에서 진공 건조시킨 후에 검정색 덮개로 햇빛을 차단하여 보관하였다.

2.2.4. Tetrakis(5, 7-dichloro-8-quinolinolato) cerium (IV)[$Ce(dcq)_4$] 합성

메탄올 75ml와 5,7-dichloro-8-quinolinol(1.28g, 6.00mmol)을 질소 기체하의 300ml 삼구 플라스크에 넣어 교반시키면서 ~5%의 황산용액에 녹인 $(NH_4)_2Ce(SO_4)_6$ (0.68g, 1.00mmol)와 진한 황산 1ml를 주사기를 통하여 서서히 주입시킨 후, 약 50℃에서 3시간 정도 반응시키면 흑자색의 $Ce(dcq)_4$ 착물이 얻어지면 진공 증발기로 용액을 제거하고, 잔류하고 있는 미반응 물질들을 100℃에서 진공 승화로 제거한 후, KOH하에서 진공 건조시킨 후에 검정색 덮개로 햇빛을 차단하여 보관하였다.

2.2.5 $W(dcq)_n(mpd)_{4-n}$ 착물 합성

$W(dcq)_n(mpd)_{4-n}$ 은 $W(CO)_6:Hdcq:Hmpd$ 의 몰비를 1:3:3으로 하여 합성방법 1과 2에 의해 합성하였으며 잔류하고 있는 미반응 물질들을 100℃에서 진공승화로 제거한 후, KOH하에서 진공 건조시킨 후에 검정색 덮개로 햇빛을 차단하여 보관하였다.

2.3 안정도 측정

2.3.1 시료용액 제조

합성된 각각의 착물: $W(dcq)_4$, $W(dcq)_3(mpd)_1$, $W(dcq)_2(mpd)_2$, $W(dcq)_1(mpd)_3$ 과 $W(mpd)_4$ 을 반응 용매인 xylene과 DMSO에 녹여 만든 시료용액의 농도는 $\sim 2 \times 10^{-4}$ 몰농도였으며, 이때 모든 유기 용매는 가능한 공기를 차단하기 위하여 시료 용액을 만들기 이전에 20여분간 Ar 기체로 bubbling시킨 다음 제조하였다.

2.3.2 반응조건

Ar 기체하에서 제조한 각각의 시료 용액을 5ml 용량 앰플에 각각 1ml씩 넣어 20분간 Ar 기체로 bubbling시킨 다음 곧바로 sealing하여 90℃($\pm 0.1^\circ C$)의 항온조에서 반응시켰다.

2.4 기기 및 측정

^1H-NMR spectrum은 VARIAN GEMINI-200 (200MHz)을 이용하여 얻었으며 기준물질은 TMS를 사용하였다. Electronic absorption spectrum은 PYEUNICAM SP8-400 UV-Vis. spectrophotometer를 사용하였으며 측정시 온도를 유지하기 위하여 MITAMURA RAKEN 항온조를 사용하였다. 일정 시간 동안 반응시킨 시료 용액을 UV-Vis. 분광기로 MLCT의 최대 흡수파장을 착물의 분석파장으로 정하여 일정한 시간 간격을 두고 착물의 MLCT 흡수띠가 사라지는 것을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $W(mpd)_4$, $W(dcq)_4$, $Ce(dcq)_4$ 와 $W(dcq)_n(mpd)_{4-n}$ 착물의 합성 및 분리

합성 방법 1의 경우는 시발물질을 텅스텐 (0)에서 텅스텐 (IV)로 산화시켜 리간드를 붙여서 합성할 수 있으므로 실온에서 적합한 방법이다. 그러나 혼합 리간드 합성의 시발물질로 쓰일 $WBr_4(CH_3CN)_2$ 은 공기 중에 쉽게 산화되어 텅스텐 (VI)로 되므로 취급하기가 어려우며 합성된 생성물로부터 각각의 순수한 착물을 분리하는 데 proton sponge가 시발물질로 되어 있으므로 TLC 전개시에 깨끗한 분리띠를 얻을 수 없는 단점이 있다. 합성 방법 2의 경우는 합성시에 고온을 필요로 하는 단점이 있으나 시발물질이 $W(CO)_6$ 과 리간드인 Hdcq와 Hmpd로 직접 합성을 하므로 TLC 전개가 짧은 시간내에 분명하게 이루어지는 장점이 있다.

따라서 본 실험의 모든 텅스텐 (IV) 착물들은 합성 방법 2로 합성하였으며, TLC 분리시 각각의 생성물을 소량의 클로로포름에 녹여 분리도가 가장 좋은 전개용액(chloroform/acetone v/v 20:1)을 사용하였으며 전개시에 빛을 차단하기 위하여 제조한 전개 용기를 검은 색의 덮개로 덮어서 혼합물들을 분리한 결과 전개된 전면에 연노랑색은 reduced 리간드로 확인되었으며 첫 번째 분리띠는 R_f 0.98에서 초록색으로 $W(dcq)_4$ 였으며, 두 번째 띠는 R_f 0.85에서 균청색으로 $W(dcq)_3(mpd)_1$ 이,

Table 1. Rf Values, Colors, and Relative Stabilities of the $W(dcq)_n(mpd)_{4-n}$ and $Ce(dcq)_4$ complexes.

Complex	$CHCl_3$	20:1 v/v ^a	10:1 v/v ^a	Color	Stability
$W(dcq)_4$	0.98	0.98	0.98	green	very air-sensitive
$W(dcq)_3(mpd)_1$	0.39	0.85	0.88	ink-like blue	air-sensitive
α - $W(dcq)_2(mpd)_2$	< 0.11	0.54	0.62	blue	air-stable
β - $W(dcq)_2(mpd)_2$	< 0.02	0.46	0.53	blue	air-stable
$W(dcq)_1(mpd)_3$	< 0.01	0.29	0.38	purple blue	air-stable
$W(mpd)_4$	< 0.01	0.19	0.31	violet	air-stable
$Ce(dcq)_4$	> 0.95	> 0.97	> 0.97	dark red	air-stable

a: Chloroform/Acetone solutions volume ratio.

Table 2. Microelemental analysis

Complex	Calcd.	C	H	N	Found.	C	H	N
$WBr_4(CH_3CN)_2$		8.20	1.03	4.78		8.25	1.14	4.83
$W(dcq)_4$		41.74	1.54	5.41		42.49	1.63	5.42
$W(dcq)_3(mpd)_1$		39.86	1.62	7.49		40.21	1.60	7.50
$W(dcq)_2(mpd)_2$		37.53	1.70	10.14		38.10	1.75	10.20
$W(dcq)_1(mpd)_3$		34.54	1.79	13.43		35.21	1.81	13.50
$W(mpd)_4$		30.52	1.92	17.81		31.12	2.01	17.90
$Ce(dcq)_4$		43.57	1.63	5.65		44.01	1.71	5.70

세번째 띠는 R_f 0.54에서 파란색으로 α - $W(dcq)_2(mpd)_2$ 이, 네번째 띠는 R_f 0.46에서 파란색으로 β - $W(dcq)_2(mpd)_2$ 이, 다섯번째 띠는 R_f 0.29에서 보라색으로 $W(dcq)_1(mpd)_3$ 이, 그리고 마지막 여섯번째 띠는 R_f 0.19에서 자주색으로 $W(mpd)_4$ 이었으며 일정한 간격으로 분리되었다(Table 1). 각각의 화학종들을 아세톤으로 용해시켜서 감압 플라스크로 거른 다음, 용액에서 용매를 증발시키고 얻은 생성물을 KOH하에서 진공 건조시켜 착물들을 얻었다. 각각의 화학종들은 햇빛을 차단시켜 보관 사용하였으며, 원소분석 결과는 Table 2에 실었다.

한편, $Ce(dcq)_4$ 는 $(NH_4)_2Ce(SO_4)_4$ 와 Hdcq를 메탄올 medium에서 50°C에서 반응시켜 합성하였으며 TLC 전개시 클로로포름과 아세톤의 혼합 부피비 10:1로 하여 순수한 화학종을 분리하고 원소 분석의 결과는 Table 2에 실었다.

3.2 $W(dcq)_n(mpd)_{4-n}$ 착물 및 $Ce(dcq)_4$ 착물의

¹H-NMR 특성

8-배위된 각각의 $W(dcq)_4$, $W(dcq)_3(mpd)_1$, $W(dcq)_2(mpd)_2$, $W(dcq)_1(mpd)_3$, $W(mpd)_4$ 및 $Ce(dcq)_4$ 의 ¹H-NMR spectrum(Figure 1)을 보면 5,7-dichloro-8-qui-

nolinolato ring의 H₂과 2-mercaptopyrimidinato ring의 H₆'은 텅스텐과 π -받게로 결합을 하고 있는 N원자에 인접해 있으므로 free ligand로 존재하고 있는 5,7-dichloro-8-quinolinol의 H₂과 2-mercaptopyrimidine의 H₆'보다 더 down field로 chemical shift가 일어났으며 이를 Figure 1과 Table 3에 보였다. $W(dcq)_3(mpd)_1$ 의 경우 텅스텐에 배위된 3개의 dcq⁻ 사이에 mpd⁻가 배위되므로 비동등하게 배위된 각각의 dcq⁻의 proton peak H₂는 9.30ppm에서 doublet으로 H_{3,4}는 7.45ppm과 7.70ppm에서 quartet으로 H₆은 9.10ppm과 8.80ppm에서 doublet으로 2:1의 intensity ratio를 가지고 나타났다. $W(dcq)_1(mpd)_3$ 의 경우도 $W(dcq)_3(mpd)_1$ 와 마찬가지로 비동등하게 위치한 mpd⁻의 영향으로 mpd⁻의 proton peak가 H₆'이 9.39ppm에서 doublet으로 H₄'는 7.68ppm과 8.35ppm에서 doublet로 H₅'는 6.84ppm과 6.98ppm에서 triplet으로 intensity ratio를 2:1을 가지고 나타났다.

3.3 $W(dcq)_n(mpd)_{4-n}$ 착물 및 $Ce(dcq)_4$ 착물의

UV-Vis. spectra 특성

각각의 텅스텐(IV) 착물들과 $Ce(dcq)_4$ 착물을 클로로포름 용매를 사용하여 electronic absorption spectra를

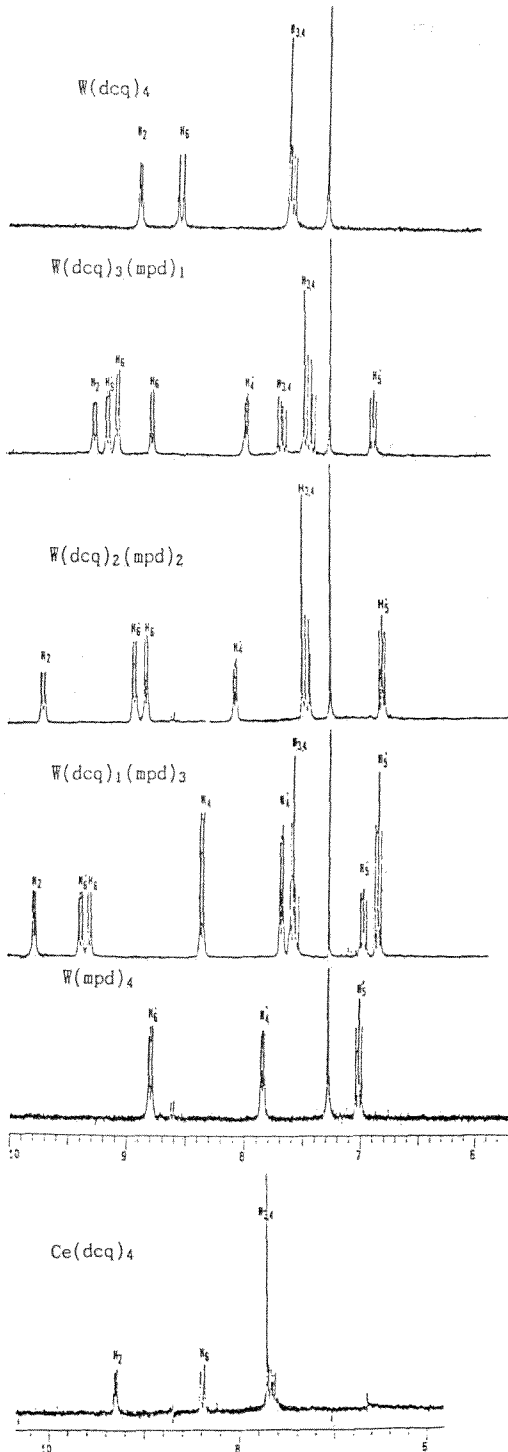


Figure 1 200-MHz ^1H nmr spectrum, 6-9 ppm, of the $\text{W}(\text{dcq})_n(\text{mpd})_{4-n}$ complexes in CDCl_3 (*= CHCl_3) and $\text{Ce}(\text{dcq})_4$ complex in DMSO-d_6 . The H_4 , H_5 , and H_6 hydrogens of the pyrimidinato ring are designated by a prime.

얻었다(Figure 2, 3). 각각의 텅스텐 (IV) 착물들은 상당히 낮은 에너지($14,200\sim 17,500\text{cm}^{-1}$)에서 MLCT 흡수띠를 광범위하게 가지고 상당량의 빛을 흡수($\epsilon_{\text{max}} > 10^4$)할 수 있는 착물임을 확인하였다. 금속 \rightarrow 리간드 전하이동 흡수띠의 최대 흡수파장(λ_{max})을 보면 $\text{W}(\text{dcq})_4$:700nm, $\text{W}(\text{dcq})_3(\text{mpd})_1$:680nm, $\text{W}(\text{dcq})_2(\text{mpd})_2$:625nm, $\text{W}(\text{dcq})_1(\text{mpd})_3$:581nm, 그리고 $\text{W}(\text{mpd})_4$:571nm로 dcq-리간드가 하나씩 더 치환될 때마다 10~55nm씩 장파장으로 이동함을 볼 수 있었다. $\text{Ce}(\text{dcq})_4$ 의 특성 band의 최대 흡수파장은 520nm로 낮은 에너지에서 나타났으며 최대 몰흡광계수는 26,000으로 상당한 양의 빛을 흡수하였다(Figure 3) (Table 3).

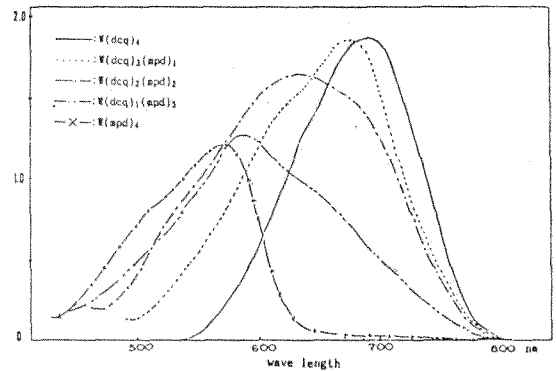


Figure 2. Electronic absorption spectra of $\text{W}(\text{dcq})_n(\text{mpd})_{4-n}$ complexes in chloroform.

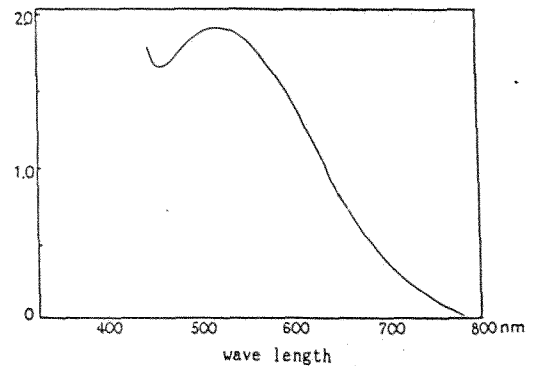


Figure 3. Electronic absorption spectra of $\text{Ce}(\text{dcq})_4$ complex in chloroform.

Table 3. The 200-MHz ¹H NMR Spectrum of the W(dcq)_n(mpd)_{4-n} and Ce(dcq)₄ in CDCl₃.

	W(dcq) ₄	W(dcq) ₃ (mpd) ₁	W(dcq) ₂ (mpd) ₂	W(dcq) ₁ (mpd) ₃	W(mpd) ₄	Ce(dcq) ₄ ^a
dcq ⁻ (H ₃ , H ₄)	7.60q(1)	7.45q(2) 7.70q(1)	7.50q(1)	7.59q(1)		7.68q(1)
dcq ⁻ (H ₆)	8.52d(1)	8.80d(1) 9.10d(2)	8.85d(1)	9.30d(1)		8.40d(1)
mpd ⁻ (H ₄)		8.00d(1)	8.10d(1)	7.68d(1) 8.35d(2)	7.85d(1)	
mpd ⁻ (H ₅)		6.90t(1)	6.83t(1)	6.84t(2) 6.98t(10)	7.00t(1)	
dcq ⁻ (H ₂)	8.88d(1)	9.30d(1)	9.72d(1)	9.77d(1)		9.28d(1)
mpd ⁻ (H ₆)		9.18d(1)	8.95d(1)	9.39d(1)	8.80d(1)	

a: Ce(dcq)₄ in DMSO-d₆. Key: d: doublet, t: triplet, q: quartet. Relative integrated intensities in parentheses.

3.4 W(dcq)_n(mpd)_{4-n} 착물들의 반응속도론적인 안정성 조사

산소원자를 가진 디메틸설폭시드 극성용매 90℃에서 각각의 화학종 W(dcq)₄, W(dcq)₃(mpd)₁, W(dcq)₂(mpd)₂, W(dcq)₁(mpd)₃과 W(mpd)₄의 농도는 ~2×10⁻⁴ M로 하고 electronic absorption spectra의 금속 → 리간드 전하이동 흡수띠의 변화를 관찰하여 극성용매에서 착물들의 반응시간에 따른 농도의 변화를 관찰하여 반응속도상수를 구하였다.

C. H. Chang^{14,15} 등에 의하면 공기 중의 산소와 용매에 산소원자를 가진 극성용매인 디메틸설폭시드에서는 산소 원자 전이에 의하여 W(IV) → W(VI)로 점차 산화됨을 보고하고 그 메커니즘을 제안한 바 있으므로 본 연구의 결과들은 산소의 접촉을 가능한 한 피하기 위하여 모든 시료들을 20분간 Ar 기체로 bubbling하여 밀봉한 다음 반응시켜 다음과 같은 결과를 얻었다.

90℃ 디메틸설폭시드 용액에서 각 착물들의 금속 → 리간드 전하이동 흡수띠의 최대 흡수파장(λ_{max})은 각각 700nm, 680nm, 625nm, 581nm, 그리고 571nm였으며 이 용액에서 최대 몰 흡광계수(ε_{max})는 각각 27,000, 25,000, 20,000, 14,000, 그리고 11,000이었다. 이를 각 착물의 분석파장으로 택하여 일정한 시간간격을 두고 관찰한 결과 각 착물의 90℃ 극성용매인 디메틸설폭시드용액에서 산화반응에 대한 specific 속도상수값은 W(dcq)₄; k_{obs.} = 6.4 × 10⁻⁶, W(dcq)₃(mpd)₁; k_{obs.} = 3.8 × 10⁻⁶, W(dcq)₂(mpd)₂; k_{obs.} = 7.0 × 10⁻⁶, W(dcq)₁(mpd)₃; k_{obs.} = 1.7 × 10⁻⁵, 그리고 W(mpd)₄; k_{obs.} = 6.0 × 10⁻⁶이었다(Figure 4).

이상에서 얻은 실험 결과를 보면 디메틸설폭시드용액에서 C. H. Chang^{14,15}이 제시한 디메틸설폭시드의 산소원자의 전이에 의해 각각의 혼합된 리간드 텅스텐(IV) 착물이 W(IV) → W(V) → W(VI)으로 산화되는

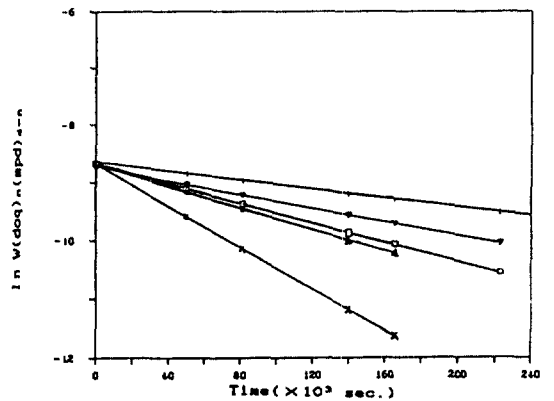


Figure 4 Plots of time vs. ln[W(dcq)_n(mpd)_{4-n}] for W(dcq)_n(mpd)_{4-n} complexes in DMSO at 90°C.

□ W(dcq)₄ + W(dcq)₃(mpd)₁ △ W(dcq)₂(mpd)₂
 × W(dcq)₁(mpd)₃ ▽ W(mpd)₄

것으로 사료되며, 고온의 디메틸설폭시드용액에서 매우 inert한 착물됨을 확인하였다. W(dcq)₃(mpd)₁ > W(mpd)₄ > W(dcq)₄ > W(dcq)₂(mpd)₂ > W(dcq)₁(mpd)₃의 순위로 반응속도론적 안정성을 보이며 각 착물들의 MLCT 흡수띠는 16일, 10일, 9일, 8일, 그리고 4일이 지난 후에 사라졌다.

크실렌용액 90℃에서 W(mpd)₄의 MLCT band의 최대 흡수파장은 570nm를 택하였고 최대 몰 흡광계수(ε_{max})는 10,700이었으며, 반응속도상수는 W(mpd)₄; k_{obs.} = 3.6 × 10⁻⁶로 MLCT 흡수띠는 16일 후 사라졌다.

W(dcq)₄보다는 W(mpd)₄가 더 안정한 이유로는 W(dcq)₄와 W(mpd)₄는 Ogel's rule에 의하여 4개의 입체적 이성질체를 가지고 있으며 W(dcq)₄의 고리 효과에 의한 안정도 증가보다는 입체적 장애가 더 큰 영향을 주기 때문이라 할 수 있다.

그리고 가장 안정한 화학종으로는 W(dcq)₃(mpd)₁의

혼합 리간드를 가진 착물로 순수한 테트라키스 W(dcq)₄와 W(mpd)₄ 착물보다 2배 더 안정함을 보이고 있는데, 이는 W(dcq)₃(mpd)₁이 Ogel's rule에 의하여 5개의 입체적 이성질체를 가지고 있기 때문이라 생각된다.

W(dcq)₂(mpd)₂는 Ogel's rule에 의해 11개의 입체적 이성질체를 가지고 있으며 순수한 테트라키스 W(mpd)₄보다 고리 효과에 의한 안정도가 증가하지만 W(mpd)₄보다 입체적 장애를 많이 받고 또한 W(dcq)₄보다는 고리효과로 인한 안정도가 감소하지만 입체적 장애를 덜 받으므로 W(dcq)₂(mpd)₂, W(dcq)₄, 그리고 W(mpd)₄ 착물들은 비슷한 안정도를 갖는 것으로 생각된다.

W(dcq)₁(mpd)₃은 W(dcq)₃(mpd)₁ > W(dcq)₂(mpd)₂ > W(dcq)₁(mpd)₃의 순으로 안정도가 감소하는 사실로 보아 입체적 장애보다는 고리 효과로 인한 안정도가 감소하므로 W(dcq)₃(mpd)₁보다 4배 정도 안정도가 감소하고 그 외의 각기 텅스텐(IV) 착물보다 2배 정도로 안정도가 감소되었으리라 생각된다.

90℃의 크실렌에서의 W(mpd)₄가 디메틸설폭시드에서의 W(mpd)₄보다 안정한 이유는 디메틸설폭시드는 극성용매이며 산소원자를 가지고 있어 산소원자의 전이에 의해 C. H. Chang¹⁴에 의해 보고된 바와 같이 W(IV) → W(V) → W(VI)으로 중심 금속이온의 산화가 쉽게 일어나리라 생각된다.

W(dcq)₄의 경우, C. H. Chang^{14,15} 등이 보고한 specific 산소반응속도상수는 $k_{obs.} = 6.4 \times 10^{-6}$ 으로 본 실험에서 관측된 specific 산화반응속도상수와 일치하였다.

각각의 텅스텐(IV) 착물 중 제일 안정한 W(dcq)₃(mpd)₁의 경우, Ogel's rule에 의해 5개의 입체적 이성질체를 가지고 있으며 5°-고리 3개를 가지고 있으므로 고리 효과에 의한 안정도가 증가하고 5°-고리와 4°-고리 1개의 질소와 산소 및 황이 비동등하게 텅스텐에 배위되므로 훨씬 더 일그러진 이성질체가 많아진 때문이라고 생각된다. 이로 인해서 이 이성질체들간에 서로 비슷한 상호변환 에너지를 갖고 있어서 매우 inert한 것으로 사료되며, 따라서 반응속도론적인 안정도가 매우 큰 것으로 생각된다.

4. 결 론

새로운 광활성 8-배위 착물, Ce(dcq)₄, W(dcq)₃(mpd)₁, α-W(dcq)₂(mpd)₂, β-W(dcq)₂(mpd)₂, W(dcq)₁(mpd)₃

3, 그리고 W(mpd)₄를 합성하여 TLC 전개법으로 분리하여 그 특성을 조사하였다. 이미 합성된 W(dcq)₄를 합성하여 이들 성질과 분광학적 방법으로 그 특성을 비교 고찰하였다.

1. Ce(dcq)₄를 (NH)₂Ce(SO₄)₄와 Hdcq를 메탄올 medium에서 50℃에서 반응시켜 합성하였으며 특성파장 520nm(ϵ_{max} :26,000)를 가지고 있음을 확인하였으며 8-배위된 특성 ¹H-NMR spectrum을 확인하였다.

2. W(mpd)₄를 W(CO)₆과 Hmpd를 메시타일렌 medium에서 160℃ 환류하에서 합성하였으며 MLCT 최대 흡수파장은 571nm(ϵ_{max} :11,000)를 가지고 있으며 8-배위된 특성 ¹H-NMR spectrum을 확인하였다.

3. W(dcq)_n(mpd)_{4-n}은 W(CO)₆, Hdcq와 Hmpd를 메시타일렌 medium에서 160℃ 환류하에서 합성하였으며 각 화학종의 MLCT의 최대 흡수파장은 W(dcq)₄, W(dcq)₃(mpd)₁, W(dcq)₂(mpd)₂, W(dcq)₁(mpd)₃와 W(mpd)₄에서 각각 700nm(ϵ_{max} :27,000), 680nm(ϵ_{max} :25,000), 625nm(ϵ_{max} :20,000), 581nm(ϵ_{max} :14,000)와 571nm(ϵ_{max} :11,000)를 가지고 있음을 확인하고 8-배위된 특성 ¹H-NMR spectrum을 확인하였다.

4. 각 착물들의 90℃ DMSO에서의 specific 산화반응 속도상수는 각각 W(dcq)₄; $k_{obs.} = 6.4 \times 10^{-6}$, W(dcq)₃(mpd)₁; $k_{obs.} = 3.8 \times 10^{-6}$, W(dcq)₂(mpd)₂; $k_{obs.} = 7.0 \times 10^{-6}$, W(dcq)₂(mpd)₂; $k_{obs.} = 1.7 \times 10^{-5}$, 그리고 W(mpd)₄; $k_{obs.} = 6.0 \times 10^{-6}$ 이었으며, 각기 W(dcq)₃(mpd)₁ > W(mpd)₄ > W(dcq)₄ > W(dcq)₂(mpd)₂ > W(dcq)₁(mpd)₃의 순위로 각각 16일, 10일, 9일, 8일, 그리고 4일 까지 안정하였다.

5. 산소원자를 가지고 있는 극성용매인 DMSO에서 각 착물들이 크실렌용매내에서 보다 불안정함은 피콜리나트류 8-배위 W(IV)¹⁴ 착물에 밝힌 바와 같이 DMSO의 경우는 W(IV) → W(V) → W(VI)로 산소원자의 전이에 의해 산화되는 현상과 같은 결론을 얻었다.

그러므로 이들 십이면체의 8-배위 텅스텐(IV) 착물들이 산소에 의해 쉽게 산화되는 성질에 유의한다면 좋은 광활성 배위화합물로서의 그 유용성이 증대되리라 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 교육부 기초과학 육성 연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Cenko, A. Yamada, "Polymer-Metal Complexes for Solar Energy Conversion." in "Metal-Containing Polymeric System." J. E. Sheates, C. E. Carraher, Jr., and C. U. Pittman, Jr., Editors Plenum Publishing Corp., New York, 1985, pp.249-274.
2. H. Henning, D. Rohorek, and R. D. Archer, *Coordination Chemistry reviews*, **61**, pp.1-53(1958).
3. M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thomson, J. L. Glasper, and D. J. Robbins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1303(1984).
4. a) T. A. Dorsett, R. A. Walton., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 347(1976).
b) R. D. Archer, W. D. Bonds, Jr., and R. A. Publish, *Inorg. Chem.*, **11**, 1550(1972).
5. R. D. Archer, C. J. Donahue., *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 6613(1977).
6. C. J. Donahue, R. D. Archer., *Inorg. Chem.*, **16**, 2903 (1977).
7. R. D. Archer, W. D. Bonds, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2236(1967).
8. W. D. Bonds, Jr., R. D. Archer., *Inorg. Chem.*, **10**, 2057(1971).
9. C. J. Donahue, R. D. Archer., *Inorg. Chem.*, **17**, 1677 (1977).
10. F. A. Cotton, W. H. Ilsley., *Inorg. Chem.*, **20**, 614 (1981).
11. C. J. Donahue, E. C. Kosinski, and V. A. Martin., *Inorg. Chem.*, **24**, 1997(1985).
12. E. L. Muetterties, C. M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4706(1965).
13. R. J. Nowak, R. D. Archer., *Inorg. Chem.*, **25**, 3323, (1986).
14. C. H. Chang, R. D. Archer., *J. Kor. Chem. Soc.*, **34**, 85(1990).
15. C. H. Chang, R. D. Archer., *Inorg. Chem.*, in printed,
16. King, M. H. S. ; McCarley, R. E. *Inorg. Chem.*, **12**, 1972(1973).