

공액계 탄화수소 사슬을 통한 금속원자간 전자적 상호작용

김 선규, 정민철*

순천대학교 화학공학과

Electronic Interaction between Metals Accross Conjugated Hydrocarbon Chain

Kim, Sun-Kyu, Chung, Minchul*

Sunchon National University

Abstract

공액계 유기가교로서 butadiene을 사용한 이핵 유기금속착체를 합성하였고, 합성된 유기금속착체 화합물에 대한 구조적 특징과 두 금속간의 전기화학적 특성에 관한 연구를 수행하였다. $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2-(\mu\text{-CH=CH-CH=CH})$ 착체는 $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeK}$ 와 cis-3,4-dichlorocyclobutene과의 반응으로 합성하였고, 이 착체에 결합된 CO기는 UV 광반응하에서 PPh_3 로 치환시켜 $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO}(\text{PPh})_3)]_2-(\mu\text{-CH=CH-CH=CH})$ 를 합성하였다. 합성된 착체에 대한 전기화학적 특성을 파악하기 위해 CV 실험결과, 전위차 $\Delta E^\circ = 0.575 \sim 0.605 \text{ V}$ 이고 Kc값은 $10^9 \sim 10^{10}$ 으로 매우 큰 값을 얻음으로서 두 금속간의 상호작용이 탄화수소 사슬을 통해 활발하게 이루어지고 있음을 알수가 있었다.

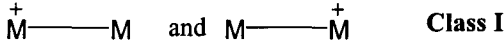
Key Words: 철 착체, 공액계 사슬, 분자선

1. 서 론

최근에 공액계 유기가교(conjugated organic bridge)를 가지는 단핵, 이핵, 다핵 착체를 발광재료, 태양 전지재료, 반도체재료, 디스플레이재료 등으로 응용하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1~4]. 이러한 유기금속착체는 금속이 가지는 d전자의 수의 변화에 따른 중심금속의 산화수가 변화함에 따라서 중심금속과 배위자간의 상호작용에 의해 다양한 기능을 발현하기 때문이다. 이러한 유기금속착

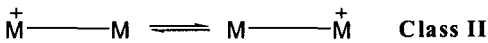
체의 혼합 원자가계(mixed-valence system)는 중심금속의 수가 두 개 또는 그 이상의 금속 원자들의 산화상태가 정수 (예, Fe^{II} 와 Fe^{III})로 존재하거나 정수가 아닌 산화 상태 (예, $\text{Fe}^{\text{II},1/2}$)로 존재할 수 있다. 유기금속화합물의 혼합 원자가계에 대한 연구는 Cowan와 Kaufman에 의해 biferrocenium 착체의 산화상태가 Fe^{II} 와 Fe^{III} 로 존재한다고 보고하였다[5]. 혼합 원자가계의 전자상태를 Robin과 Day는 Class I, Class II 및 Class III로 분류하여 설명하고 있다[6]. Class I 혼합계는 두 금속사이에 가전자

각각 금속 원자에 편재되어 있어, 두 금속간의 상호작용이 전혀 일어나지 않는 상태로 존재한다. 이를 일반적으로 표시하면 아래와 같다.



M: Metal atom

Class II 혼합계는 제한적인 범위내에서 두 금속간의 상호작용이 허용되는 상태로 존재한다. 그렇지만 대부분의 전자가 중심금속에 편재된 상태로 존재한다.



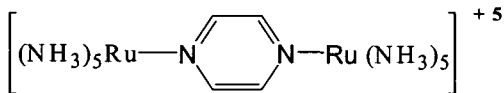
M: Metal atom

Class III 혼합계는 가전자기 기저상태에서 양말단의 중심금속 및 가교 위에 완벽하게 비편재된 상태로 존재하기 때문에 두 금속사이에 전자가 자유롭게 움직인다.



M: Metal atom

두 금속사이에 유기물로 연결된 혼합 원자가계 연구는 Creutz와 Taube에 의해 많은 연구가 진행되었다. Creutz-Taube 착체는 두 Ru(NH₃)₅ 착체 사이를 피리딘으로 결합된 화합물로서 다양한 기기 분석을 통해 Class III 혼합 원자가계로 존재하는 것으로 알려져 있다.



Creutz-Taube complex

최근에는 불포화 탄소 사슬(sp, sp² 혼성화 탄소)을 가교로 하는 이핵 착체 합성 및 그 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이는 두 금속사이에 연결시키는 사슬이 탄소 원자로만 연결된 화합물들은 분자전선 등으로 응용 가능성이 있는 전자재료로서의 잠재력을 갖고 있기 때문이다. 본 논문에서는 butadienydiyl이 가교된 철 착체 화합물을 합성하고 중심금속의 산화수 변화에 따른 특성 변화를 설명하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약 및 분석

본 실험에 사용된 THF(tetrahydrofuran), Pentane, [Cp₂Fe][PF₆], CH₂Cl₂ 등의 용매는 Aldrich 사로부터 구입하여 질소 분위기에서 CaH₂에 의해 증류정제 한 후 사용하였다. Pentamethylcyclopentadienyliron dimer와 cis-1,3-dichlorocyclobutene은 Strem사로부터 구입하여 사용하였다. 또한 모든 반응은 질소와 아르곤 가스 분위기에서 수행하였다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR은 Bruker AC 300(¹H: 300MHz, ¹³C: 75MHz)와 Bruker AC 600(¹H: 600MHz)를 이용하여 분석하였다. FT-IR은 Perkin-Elmer 1660 series IR spectrophotometer를 사용하였다.

2.2 순환 전위 전류(Cycle voltammetry)실험

순환 전위 전류 실험은 BAS CV-7 potentiostat 기기를 사용하여 측정하였다. 순환전류 샘플은 n-Bu₄NPF₆ 전해질 용액 CH₂Cl₂에서 제조하였고, 순환전류 실험은 두 개의 미세크기의 유리막으로 분리된 2개의 셀로 구성된 장치에서 수행하였다. 작동 전극(working, electrode)는 Pt 디스크, 보조전극은 Pt 선, 기준전극(reference)은 은 전선(silver wire)을 사용하였다. 전위의 내부 기준물질로 실험이 끝난 후 [Cp₂Fe][PF₆]을 첨가하여 측정하였다.

2.3 합성

2.3.1 [Cp*(CO)₂Fe]₂-(μ-CH=CH-CH=CH) 합성

500 mg(1.101 mmol)의 Fp*²(Fp*=Cp*Fe(CO)₂; Cp*=C₅Me₅)을 THF(18ml)에 녹인 후, 여기에 약 0.5ml(약 10 mmol)의 K_{3.5}/Na alloy에 넣어 교반시킨다. 반응 후 5~10분 후, 용액의 색깔은 어두운 갈색에서 노란용액으로 변한다. 30분 후, 혼합용액을 원심분리기를 사용하여 미반응 alloy 고체를 제거한다. 합성된 음이온 착체 용액을 -25℃의 냉동기에 보관한다. -25℃ 혼합용액에 cis-3,4-dichlorocyclobutene (50 ml, 0.54 mmol) 첨가하여 상온으로 올리면서 반응시키고, 상온으로 도달 후에도 한 시간 정도 더 교반을 시키면, dark-brown의 용액으로 변화된다. 이를 다시 65℃에서 1시간 동안 열을 가한다. 그런 다음 상온에서 진공 하에서 용매를 제거한다. 다시 최소량의 THF에 녹인 후 펜탄을 천천히 첨가하여 -25℃에서 흔들림 없이 냉장고안에 이를 정도 보관한다. 상용액을 주사기로 제거하고

다시 차가운 펜탄(-25°C)으로 세척하여, 건조시켜 얻는다(350mg, 수율 58%).

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 7.10 (dd(AA'BB')), $J_{12} = 220\text{Hz}$, $J_{13} = 7\text{Hz}$, Fe-CH=CH), 6.50 (dd(AA'BB')). $J_{12} = 22\text{Hz}$, $J_{24} = 7\text{Hz}$, 2H, Fe-CH=CH), 1.40 (s, 30H, C_5Me_5)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 220.0 (s, Fe-CO), 149.0 (s, Fe-CH), 137.9 (s, Fe-CH=CH), 97.0 (s, C_5Me_5), 9.7 (s, C_5Me_5)

FT-IR(KBr, cm^{-1}): 1969, 1927 (ν_{CO}), 1741 ($\nu_{\text{CH=CH}}$) ; 원소분석: $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_4\text{Fe}_2$; 계산치: C, 61.56; H, 6.27 ; 실험치: C, 61.25; H, 6.52

2.3.3 [$\text{Cp}^*(\text{pph}_3)(\text{CO})\text{Fe}$] $_2$ -(μ -CH=CH-CH=CH) 합성

앞서 합성된 착체 1 (100mg, 0.183mmol)을 THF 20ml에 녹인 후 여기에 3.0 당량의 triphenylphosphine (PPh_3) 25ml를 반응기에 넣고, 0°C로 유지하면서 UV(450W, Hanovia broad Uv lamp)를 사용하여 1시간 동안 광을 조사한다. 광반응 동안 반응기 안으로 질소가스를 주입하여 bubbling한다. 반응 종료는 $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하여 모니터링 한다. 반응이 끝난 후 THF 용액을 celite를 사용하여 여과한 후 용매를 제거하고, 다시 약간의 THF를 넣고 여기에 다시 펜탄을 주입하여 냉동고에 약 이틀정도 보관하면, 침전물을 얻게 되고 (이성질체 A, 65mg, 수율 33%), 상등액을 주사기로 분리하여 다른 유리 반응기에 넣고, 여기에 소량의 펜탄을 주입하여 냉동고에 넣으면, 침전된 화합물 (이성질체 B, 50mg, 수율 30%)을 얻는다. 얻어진 고체성분들은 차가운 펜탄으로 세척한다. 재결정 방법에 의해 두 종류의 구조 이성질체는 완전히 분리할 수가 있었다.,

이성질체 A

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 7.73 (t, $J=9.6$ Hz, 12H, Ph), 7.02-7.12 (m, 18H, Ph), 6.60 (s, 4H, Fe-CH-CH), 1.39 (s, 30H, C_5Me_5)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 224.7 (d, $J_{\text{pc}} = 29.7\text{Hz}$, Fe-CO), 151.9 (d, $J_{\text{pc}} = 2.8\text{Hz}$, Fe-CH-CH), 146.7 (d, $J_{\text{pc}} = 31.8\text{Hz}$, Fe-CH=CH) 137.8, 137.6, 134.4, 134.3, 129.4, 128.1, 128.0 (m, Ph), 92.9 (s, C_5Me_5), 10.1 (s, C_5Me_5)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 79.6

FT-IR(cm^{-1} /KBr): 1898 (Fe-CO)

원소분석: $\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{P}_{42}\text{O}_2\text{Fe}_2 + \text{C}_5\text{H}_{12}$; 계산치: C,74.03; H,7.05 ; 실험치: C,74.18; H,7.46

이성질체 B

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 7.67 (br, 12H, Ph), 6.96 (br, 18H, Ph), 6.59 (s, $J = 4.5\text{Hz}$, 2H, Fe-CH-CH), 6.57 (s, $J = 3.3\text{Hz}$, 2H, Fe-CH-CH), 1.43 (s, 30H, C_5Me_5)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 225.1 (d, $J_{\text{pc}} = 29.7\text{Hz}$, Fe-CO), 151.9 (d, $J_{\text{pc}} = 2.8\text{Hz}$, Fe-CH-CH), 146.7 (d, $J_{\text{pc}} = 31.8\text{Hz}$, Fe-CH=CH) 137.3, 137.1, 134.8, 134.7, 129.4, 128.1, 128.0 (m, Ph), 92.9 (s, C_5Me_5), 10.1 (s, C_5Me_5)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 78.2

FT-IR(cm^{-1} /KBr): 1900 (Fe-CO)

3. 결과 및 고찰

착체 I [$\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$] $_2$ -(μ -CH=CH-CH=CH)에 대한 상온에서 순환 전위 전류(cycle voltammetry)실험을 실시하였다. -1.0 V에서 1.0 V 범위의 전압에서, 준가역적(quasireversible) 상태의 결과를 보여주었고 실험 결과를 표 1에 정리하였다. 한 개의 피크는 준가역적 wave ($E^{\text{pa}} = 0.17$, $E^{\text{pc}} = 0.10\text{V}$)이지만 또 다른 wave는 비가역적($E^{\text{pa}} = 0.56$, $E^{\text{pc}} =$ 보이지 않음)임을 보여주고 있는데, 이는 첫 번째 wave는 monocation 상태 1'로 비교적 안정적으로 존재하지만, dication 상태인 1²⁺은 불안정하게 존재함을 알 수가 있다. 또한 0.4 V에서 벌크 산화반응 시킨 결과 노란색의 용액이 갈색으로 변화되면서 1'을 형성시킴을 알 수가 있다.

착체 1의 두 CO 배위자 중 한 개의 carbonyl이 UV 광 반응에 의해서 PPh_3 로 치환되고, 합성된 착체는 두 종류의 *dl*과 *meso*-form의 입체이성질체 혼합물임을 NMR 실험을 통해 알 수가 있었다. 합성된 두 혼합물의 이성질체는 재결정 방법으로 분리할 수가 있었다. 그리고 각각의 이성질체에 대한 여러 가지 분석 실험을 통해 얻어진 두 화합물의 특성을 알 수가 있었다. FT-IR결과로부터 Fe-CO의 흡수가 두 이성질체간에 큰 차이 없이 1900 cm^{-1} 근방에서 나타났다. 그림 6에 나타낸 순환 전위 전류 곡선으로부터 착체 3-B의 산화, 환원 피크

가 대칭으로 나타남을 알 수가 있다. 착체 A 역시 같은 특성을 보여 주었다. 그러나 표1에 나타내 바와 같이 전기 화학 실험으로부터 두 이성질체간의 특성이 크게 다르게 나타남을 알 수가 있었다. 즉, 이성질체 A는 B에 비해 wave potential이 양 전위 쪽으로 이동되어 나타나고, 두 이성질체의 분리전위(separation potential) 차이($\Delta E(V)$)가 약 0.009 V 임을 알 수가 있다. 이는 Fe 금속원자에 결합된 PPh₃의 입체적 위치에 따른 금속과 알파 탄소간(Fe-C)의 전자 밀도가 배위자에 의한 전자 주게 특성이 달라지기 때문으로 설명할 수가 있다.

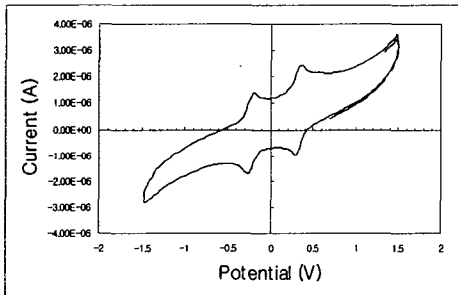
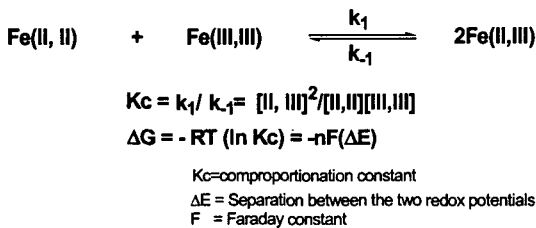


그림 1. 착체 A 이성질체의 상온에서 CV (0.1 M [n-Bu₄NPF₆]/CH₂Cl₂, scan rate: 100 mV/s)
 Fig 1. CV for complex A isomer in 0.1 M [n-Bu₄NPF₆]/CH₂Cl₂ at 20 °C, scan rate: 100 mV/s.

혼합 가전자 착체의 안정성은 아래 식에 나타낸 것 같이 comproportionation constant (Kc)로 설명할 수가 있다.

즉, Kc값이 크면, 비교적 혼합계 가전자 착체의 금속 간 전자기동이 활발하게 일어나고(Class III), Kc값이 낮으면 혼합계 가전자 착체의 금속 간 전자기동이 제한적(Class II)으로 일어나거나 전혀 일어나지 않는(Class I) 산화상태로 존재한다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 철 금속 원자에 CO기가 결합

된 착체 1보다는 전자가 풍부한 PPh₃로 치환된 화합물은 중심 금속 fragment를 좀 더 안정한 상태로 만들기 때문에 양 말단의 두 금속 간 전자기동이 (Kc값이 100~1000배 크다) 잘 일어남을 알 수가 있다. 이는 Lapinte 착체의 가교위에 보다 풍부한 π-전자가 양 말단의 금속간의 전자기동을 원활하게 해 주기 때문으로 생각된다.

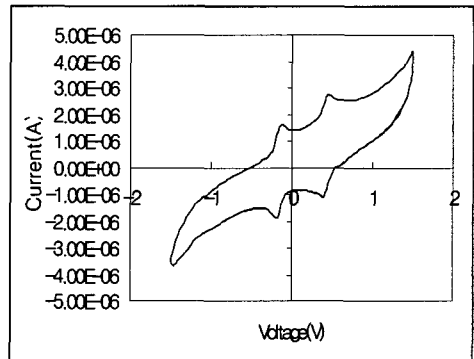


그림 2. 착체 B 이성질체의 상온에서 CV (0.1 M [n-Bu₄NPF₆]/CH₂Cl₂, scan rate: 100 mV/s)
 Fig 2. CV for complex III-B isomer in 0.1 M [n-Bu₄NPF₆]/CH₂Cl₂ at 20 °C, scan rate: 100 mV/s.

그러나 금속에 질소 화합물이 배워진 Ru착체 및 Creutz-Taube 착체 [10]와 비교하면 착체 2와 착체 3의 경우가 두 금속간의 전자기동 현상이 원활하게 일어남을 알 수가 있다.

표 1. 착체들의 전기화학 실험결과
 Table 1. Electrochemical Data for Complexes

| 착체 | 온도 (°C) | scan rate (mV/s) | Eo'(V) | | ΔE°(V) | Kc |
|----------------------|---------|------------------|--------|--------|--------|------------------------|
| | | | Wave 1 | Wave 2 | | |
| I | 20 | 100 | 0.130 | 0.520 | 0.390 | 8.9 x 10 ⁷ |
| A | 20 | 100 | -0.163 | 0.433 | 0.596 | 1.2 x 10 ¹⁰ |
| B | 20 | 100 | -0.385 | 0.220 | 0.605 | 1.7 x 10 ¹⁰ |
| Lapinte ⁸ | 20 | 100 | -0.675 | 0.045 | 0.720 | 1.6 x 10 ¹² |
| Taube ⁷ | - | - | - | - | 0.380 | 3.0 x 10 ⁶ |

4. 결론

본 연구에서는 철 금속원자에 butadiene 가교가 결

합된 이핵철 화합물 착체 $1[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2-(\mu-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH})$ 를 합성하였고. 철 금속원자에 결합된 두 개의 CO기를 광 반응에 의해서 한 개의 CO기에 한 개의 PPh_3 이 치환된 두 종류의 입체 이성질체 화합물을 얻었으며, 이들 화합물을 ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, IR 및 원소분석을 통해 분석하였다. 또한 얻어진 착체들에 대해서 전기화학적 산화 환원 실험을 실시한 결과, 착체 1은 비가역적인 반면 이성질체인 A, B 착체는 두 개의 전자 이동에 의해 단계적으로 산화 환원되는 가역공정임을 알았다. 또한 중심금속 철 원자에 phosphine이 배위된 착체 A, B은 CO가 배위된 착체 1에 비해서 비교적 큰 comproportionation 상수 값($K_c = 10^{10}$)을 나타냈다.

본 연구의 결과로부터 공액 사슬을 갖는 이핵 착체 화합물의 중심금속의 산화 상태에 따른 발색 변화로부터 새로운 전기발색재료로의 응용 가능성이 보이기 때문에 현재 중심금속을 변화시키면서 전기화학적 특성에 대한 연구를 수행 중에 있다.

참고문헌

- [1] F. Paul, W. E. Meyer, L. Toupet, H. Jiao, J. A. Gladysz and C. Lapinte, " A "Conjugal" Consanguineous Family of Butadiynediyl-Derived Complexes: Synthesis and Electronic ground States of Neutral, Radical Cationic, and Dicationic Iron/Rhenium C_4 Species", J. Am. Chem. Soc., Vol. 122, pp 9405 -9414, 2000.
- [2] M. I. Bruce, B. C. Hall, B. D. Kelly, P. J. Low, B. W. Skelton and A. H. White, "An Efficient Synthesis of Polyynyl and Polyynediyl Complexes of Ruthenium(II)", J. Chem. Soc., Dalton Trans., pp. 3719 - 3728, 1999.
- [3] A. Mayr, M.P.Y. Yu and V.W.W. Yam, " Electronic Communication between Metal Centers Across Unsaturated Alkylidyne Ligands", J. Am. Chem. Soc. Vol. 121, pp.1760 -1761, 1999.
- [4] M. I. Bruce, P. J. Low, K. Costuas, J.-F. Halet, S. P. Best and G. A. Heath, "Oxidation Chemistry of Metal-Bonded C_4 Chains: A Combined Chemical, Spectroelectrochemical, and Computational Study", J. Am. Chem. Soc., Vol. 122, pp. 1949 - 1962, 2000.
- [5] D. O. Cowan and F. Kaufman, J. Am. Chem. Soc., Vol. 92, pp 219 -220, 1970.
- [6] M. B. Robin and P. Day, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. Vol. 10, pp. 247 -422, 1967
- [7] C. Creutz and H. Taube, J. Am. Chem. Soc., Vol. 91, pp 3988 - 3989, 1969
- [8] N. L. Narvor, L. Toupet and C. Lapinte, " Elemental Carbon chain Bridging Two Iron Centers: Syntheses and Spectroscopic Properties of $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Fe}-\text{C}_4-\text{FeCp}^*(\text{dppe})]^{n+} n[\text{PF}_6]^-$. X-ray Crystal Structure of the Mixed Valence Complex ($n = 1$), J. Am. Chem. Soc., Vol. 117, pp. 7129 - 7138, 1995.