

공액 사슬을 갖는 철 화합물의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Diiron Complexes with Conjugated Chains

정민철*, Micheal B. Sponsler**
(Min-Chul Chung* and Micheal B. Sponsler**)

Abstract

The complex 1 ($[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2-(\mu\text{-CH=CH-CH=CH})$) which have butadiene as a bridge were synthesized from $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeK}$ and cis-3,4-dichlorocyclobutene. The derivatives of complex 1 where one or two carbonyl groups are replaced by phosphine ligands have been prepared by photochemical substitution. The new derivatives ($[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{L})_2]_2-(\mu\text{-CH=CH-CH=CH})$ where $\text{L} = (\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ and ($[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})(\text{L})]_2-(\mu\text{-CH=CH-CH=CH})$ where $\text{L} = \text{PPh}_3$) have been characterized from ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR and elemental analysis. Obtained complexes have been studied in electrochemical experiment and UV/VIS-near-IR. The mixed-valence radical cation forms of complex 2, 3 species were found to be delocalized as the Class III. Based on the separation of the waves ($\Delta E = 0.470 \sim 0.605 \text{ V}$), the efficiency of electronic communication between two metal centers of cation species leading to stabilization relative to neutral species. The phosphine-substitute complexes (2, 3) displays two reversible oxidation waves and oxidation state of metal centers-dependent color change, electrochromism, was observed from yellow to orange and deep blue in methylene chloride.

Key Words : Iron, Chromism, Oxidation state, Molecular wire

1. 서론

공액계 유기가교(conjugated organic bridge)를 가지는 이핵 금속 착체(bimetallic complex)에 대해서 많은 연구 연구자들이 꾸준히 연구해 오고 있다[1, 2]. 이러한 착체는 두 금속의 산화 상태가 다르게 존재할 때 중심금속의 전자 구조 변화에 의한 특이한 특성을 발현하기 때문이다[3,4]. 예를 들면, 두 금속 간에 강한 전자의 비편재(delocalized) 현상이 클 경

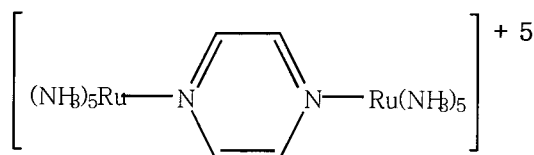
우, 분자전선(molecular wires), 분자 스위치(molecular switches) 등의 전자재료로 활용될 수 있고, 금속산화 상태에 따라서 착체의 발색이 변화되어 센서 재료로의 응용을 위한 연구가 진행되고 있다 [1-4]. 또한 최근에 유기금속착체를 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor)로 구동되는 인광 발광소자의 다양한 인광색소인 발광층[5-6]으로 사용되고, 레이저 매질로도[7] 사용된다. 이러한 유기금속착체의 혼합 원자가계(mixed-valence system)는 중심 금속의 수가 두 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[8].

* : 삼성정밀화학연구소
305-308, 대전 광역시 유성구 문지동 103-1
Fax : 042-865-3799
email : ruthenium@korea.com

** : 시라큐스대학교 화학과
2001년 11월 26일 접수, 2002년 1월 21일 1차 심사 완료
2002년 4월 1일 최종 심사 완료

혼합 원자가계의 전자상태를 Robin과 Day는 Class I, Class II 및 Class III로 분류하여 설명하고 있다 [9]. Class I 혼합계는 두 금속사이에 가전자가 각각 금속 원자에 편재되어 있어, 두 금속간의 상호작용이 전혀 일어나지 않는 상태로 존재한다. Class II 혼합계는 제한적인 범위내에서 두 금속간의 상호작용이 허용되는 상태로 존재한다. 그렇지만 대부분의 전자가 중심금속에 편재된 상태로 존재한다. Class III 혼합계는 가전자가 기저상태에서 양말단의 중심 금속 및 가교 위에 완벽하게 비편재된 상태로 존재하기 때문에 두 금속사이에 전자가 자유롭게 움직인다.

두 금속사이가 유기물로 연결된 혼합 원자가계의 전기적 특성에 대한 연구는 Creutz와 Taube에 의해 많은 연구가 진행되었으며, Creutz-Taube 착체는 Class III 혼합계로 존재하는 것으로 보고되었다[10].



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 금속사이를 연결시키는 사슬이 탄소 원자로만 연결된 화합물들은 분자전선 등으로 응용 가능성이 있는 전자재료로서의 잠재력을 갖고 있기 때문이다. 최근에 Gladysz 등은 20개의 탄소동소체(carbon allotrope) 가교의 말단에 Re 금속이 결합된 결과를 발표하였다[11]. 금속-알킬 구조의 화합물은 중심 금속의 산화수 변화에 따른 독특한 전기적, 광학적 특성을 발현한다. 그래서 이러한 특성을 이용한 전자 디바이스 재료로서의 많은 잠재력을 갖고 있기에 이들에 대한 관심이 증가되고 있다[1]. 따라서 본 논문에서는 butadiynediyl이 가교된 철 착체 화합물을 합성하고 중심 금속의 산화수 변화에 따른 특성 변화를 설명하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약 및 분석

본 실험에 사용된 THF(tetrahydrofuran), Pentane, [Cp₂Fe][PF₆], CH₂Cl₂은 Aldrich사로부터 구입하여 질소 분위기에서 CaH₂에 의해 화합물 합성에 사용하기 직전에 증류정제 한 후 사용하였다. Pentamethylcyclopentadienyliron dimer와 cis-1, 3-dichlorocyclobutene는 Strem사와 Fluka사로부터 각각 구입하여 사용하였다. 또한 모든 반응은 질소와 아르곤 가스 분위기에서 수행하였다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR은 Bruker AC 300(¹H: 300 MHz, ¹³C: 75 MHz)와 Bruker AC-600(¹H: 600 MHz)를 이용하여 분석하였다. NMR에 사용한 CDCl₃용매는 Isotope사로부터 구입하여 CaH₂하에서 탈기 및 건조시킨 다음 화학이동의 기준물질인 TMS(tetramethylsilane)을 약 0.5 % 주입하여 사용되었다. FT-IR은 Perkin-Elmer 1660 series IR spectrophotometer를 사용하였다. Electronic spectra는 Shimadzu UVPC-50 spectrometer를 사용하였고, 샘플의 셀은 공기에 민감한 물질을 연구하기 위해 고안된 Cuvettes을 사용하였다.

2.2. 순환 전위 전류(Cyclic 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. 작동전극(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.

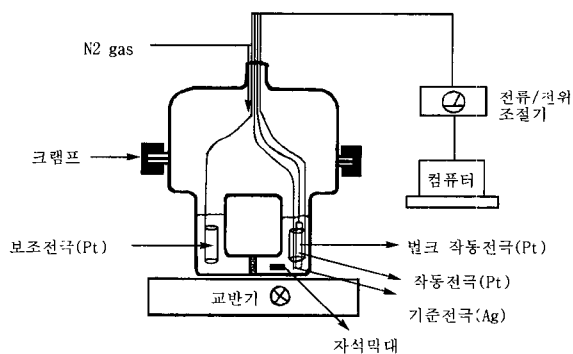


그림 1. 순환 전위 전류 실험.

Fig. 1. Cyclic voltammetric experiment.

2.3 합성

2.3.1 $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]_2-(\mu\text{-CH=CH-CH=CH})$ 합성

500 mg (1.101 mmol)의 $\text{Fp}^* (\text{Fp}^* = \text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2; \text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5)$ 을 THF (18 ml)에 녹인 후, 여기에 약 0.5 ml (약 10, mmol)의 $\text{K}_{3.5}/\text{Na}$ 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°C 의 냉동기에 보관한다 (-25°C 이하에서는 적어도 하루정도는 안정하지만 상온에서는 2시간 이내에 사용하는 것이 좋다). -25°C 혼합용액에 cis-3,4-dichlorocyclobutene (50 ml, 0.54 mmol) 첨가하여 상온으로 올리면서 반응시키고, 상온으로 도달 후에도 한시간 정도 더 교반을 시키면, dark-brown의 용액으로 변화된다. 이를 다시 65°C 에서 1시간 동안 열을 가한다. 그런 다음 상온에서 진공하에서 용매를 제거한다. 다시 최소량의 THF에 녹인 후 펜탄을 천천히 첨가하여 -25°C 에서 흔들림 없이 냉장고안에 이를 정도 보관한다. 상등액을 주사기로 제거하고 다시 차가운 펜탄 (-25°C)으로 세척하여, 건조시켜 얻는다 (350 mg, 수율: 58 %).

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

2.3.2 $[\text{Cp}^*(\text{dppe})_2\text{Fe}]_2-(\mu\text{-CH=CH-CH=CH})$ 합성

앞서 합성된 착체 1 (100 mg, 0.040 mmol)을 THF 20 ml에 녹인 후 여기에 2 당량의 diphenylphosphinoethane (dppe)을 25 ml Pyrex 유리 반응기에 넣고, 0°C 로 유지하면서 UV (450 W, 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 (92.4 mg, 수율 40 %), 이를 상등액을 주

사기로 사용하여 제거하고, 여기에 차가운 펜탄으로 세척하여 건조시킨다.

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 7.70 - 7.12(m, 40H, Ph-group), 6.10 (dd, $J_{12} = 15$ Hz, $J_{13} = 7$ Hz, 2H, Fe-CH=CH), 5.50 (dd, $J_{21} = 15$ Hz, $J_{24} = 7$ Hz, 2H, Fe-CH=CH), 2.70, 1.98 (m, 8H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 1.43 (s, 30H, C_5Me_5)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 154.7 (s, Fe-CH=CH), 150.9 (t, $J_{\text{PC}} = 31$ Hz, Fe-CH), 142.5, 142.1, 138.7, 138.1, 135.4, 134.2 (m, Ph group), 87.3 (s, C_5Me_5), 31.1 (d, $J_{\text{PC}} = 53$ Hz, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 10.2 (s, C_5Me_5)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: δ 109.1

원소분석: $\text{C}_{76}\text{H}_{82}\text{P}_4\text{Fe}_2$; 계산치: C, 74.15; H, 6.71. 실험치: C, 73.88; H, 6.92

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

앞서 합성된 착체 1 (100 mg, 0.183 mmol)을 THF 20 ml에 녹인 후 여기에 3.0 당량의 triphenylphosphine(PPh_3)을 25 ml Pyrex 초자 반응기에 넣고, 0°C 로 유지하면서 UV(450 W, 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 3-A, 65 mg, 수율 33 %), 상등액을 주사기로 분리하여 다른 초자 반응기에 넣고, 여기에 소량의 펜탄을 주입하여 냉동고에 넣으면, 침전된 화합물(이성질체 3-B, 50 mg, 수율 30 %)을 얻는다. 얻어진 고체성분들은 차가운 펜탄으로 세척한다. 재결정 방법에 의해 두 종류의 구조 이성질체는 완전히 분리할 수가 있었으나 단결정을 얻지 못해 착체의 meso와 dl-form으로는 구별할 수가 없었다.

이성질체 3-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, $J_{\text{PC}} = 29.7$ Hz, Fe-CO), 151.9 (d, $J_{\text{PC}}=2.8$ Hz, Fe-CH-CH) 146.7 (d, $J_{\text{PC}} = 31.8$ 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: C₆₂H₆₄P₄₂O₂Fe₂ + C₅H₁₂ 계산치: C, 74.03; H, 7.05. 실험치: C, 74.18; H, 7.46

이성질체 3-B

¹H-NMR(C₆D₆): δ 7.67 (br, 12H, Ph), 6.96(br, 18H, Ph) 6.59 (s, J = 4.5Hz, 2H, Fe-CH-CH), 6.57 (s, J = 3.3 Hz, 2H, Fe-CH-CH) 1.43 (s, 30H, C₅Me₅)

¹³C-NMR(C₆D₆): δ 225.1 (d, J_{FC} = 29.7 Hz, Fe-CO), 151.9 (d, J_{FC}=2.8Hz, Fe-CH-CH) 146.7 (d, J_{FC} = 31.8 Hz, Fe-CH-CH) 137.3, 137.1, 134.8, 134.7, 129.4, 128.1, 128.0 (m, Ph) 92.9 (s, C₅Me₅), 10.1 (s, C₅Me₅)

³¹P-NMR(C₆D₆): δ 78.2

FT-IR(cm⁻¹/KBr): 1900 (Fe-CO)

3. 결과 및 고찰

착체 1 ([Cp⁺(CO)₂Fe]₂-(μ-CH=CH-CH=CH))에 대한 상온에서 순환 전위 전류(cyclic voltammetry) 실험을 실시하였다. -1.0 V에서 1.0 V 범위의 전압에서, 준가역적(quasireversible) 상태의 결과를 보여 주었고(그림 2), 실험 결과를 표 1에 정리하였다. 한 개의 피크는 준가역적 wave (E^{pa} = 0.17, E^{pc} = 0.10 V)이지만 또 다른 wave는 비가역(E^{pa} = 0.56, E^{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 있었다.

착체 1의 배위자중 두 개의 CO기를 dppe로 치환된 착체 2에 대해 순환 전위 전류를 실험한 결과, 단일전자가 가역적으로 산화환원 과정이 일어남을 CV 실험을 통해서 알 수가 있었다. 그리고 두 wave간 전위 차(ΔE(V))는 0.6 V로 분리되어 있고, 단일 전자(single-electron)와 두 전자(two-electron)의 벌크 산화반응을 통해서 2⁺, 2²⁺로 변화됨을 알 수가 있었고, 중성의 착체 2 색깔이 노란색에서 오렌지(2⁺)와 진한 푸른색(2²⁺)으로 변화됨을 알 수가 있었다. 중성의 착체 2을 대기중에 노출시켜 UV로 측정 한 결과(그림 3), 착체 2가 공기중의 산소와 산화반응을 일으켜 노란색의 용액이 진한 푸른색으로 변화됨을 알 수가 있었다. 그림 3에 나타낸 바와 같이 노출시간에 따른 UV 흡수파장이 471 nm에서는 점점 감소하고, 597 nm에서는 점점 증가함을 확인할

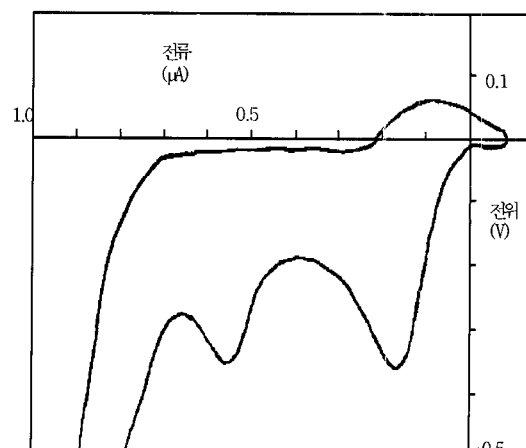


그림 2. 착체 1의 상온에서 순환 전위 전류 특성 (0.1 M [n-Bu₄NPF₆]/CH₂Cl₂, scan rate: 100 mV/s).

Fig. 2. Cyclic voltammograms for complex 1 in 0.1 M [n-Bu₄NPF₆]/CH₂Cl₂ at 20 °C. scan rate: 100 mV/s.

표 1. 착체들의 전기화학 실험결과.

Table 1. Electrochemical Data for Complexes(내부 기준전위: ferrocene/ferrocenium couple (E_o' = 0.00 V)).

| 착체 | 온도 (°C) | scan rate (mV/s) | E _o ' (V) | | ΔE ^o (V) | K _c |
|-----------------------|---------|------------------|----------------------|--------|---------------------|----------------------|
| | | | Wave 1 | Wave 2 | | |
| I | 20 | 100 | 0.130 | 0.520 | 0.390 | 8.9x10 ⁷ |
| II | 20 | 100 | -0.810 | -0.220 | 0.590 | 1.4x10 ¹⁰ |
| III-A | 20 | 100 | 0.025 | 0.600 | 0.575 | 5.4x10 ⁹ |
| III-B | 20 | 100 | -0.385 | 0.220 | 0.605 | 1.7x10 ¹⁰ |
| Lapinte ¹⁵ | 20 | 100 | -0.675 | 0.045 | 0.720 | 1.6x10 ¹² |
| Taube ¹⁰ | 25 | - | -0.760 | -0.400 | 0.380 | 3.0x10 ⁹ |

수가 있었다. 이는 중성의 착체가 공기중의 산소와의 반응에 의해 중간체인 1가의 착체로 변함과 동시에 곧바로 2가의 착체로 변화되는 것을 알 수가 있다. 중간체 화합물인 산화수가 1인 착체 (2¹⁺)에서 나타나는 특정 흡수 파장 (505 nm)에서의 피크가 나타나지 않았다. 이는 중간체인 1가 화합물이 불안정한 상태로 존재하기 때문으로 생각이 된다. 또한

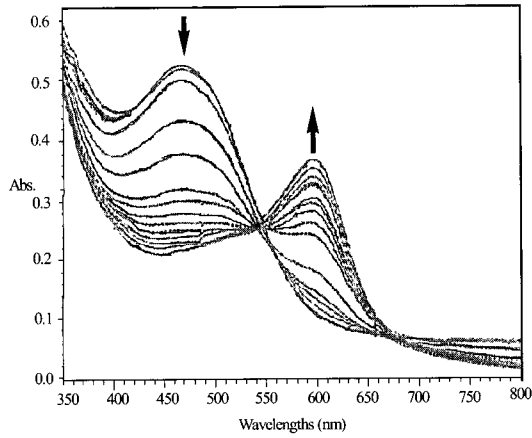


그림 3. 착체 2의 공기 산화반응에 의한 UV 스펙트라(-용매: CH₂Cl₂).

Fig. 3. UV spectra during air oxidation of complex 2 in CH₂Cl₂.

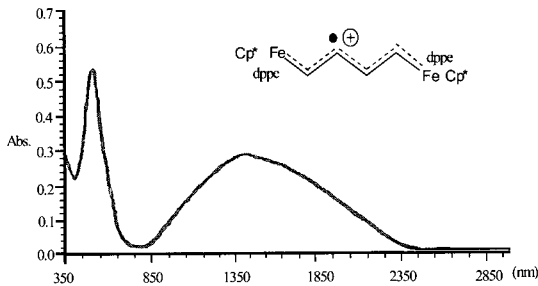


그림 4. 착체 2⁺의 자외선/가시광선/근적외선.

Fig. 4. UV/VIS/near-IR for complex 2⁺.

2²⁺ 착체는 공기중에서 안정한 상태로 존재함을 알 수가 있었다.

착체 2가 라디칼 양이온으로 존재할 때, 두 금속 사이에서 일어나는 분자내 전자 이동현상을 확인하기 위해 질소 분위기하에서 UV/VIS-근적외선 실험을 실시하였다(그림 3).

라디칼 양이온 2^{•+} 착체는 가시광선 대역인 505 nm에서 강한 흡수($\epsilon = 26,000 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)을 보이고 있고, 또한 intervalence transition band(IT band)인 1427 nm에서 넓은 흡수밴드($\epsilon = 14,000 \text{ mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)를 나타냄으로서, 말단의 두 금속사이에 전자의 상호이동이 일어남을 알 수가 있었다(그림 4). 그와 같은 결과로부터, 착체 2의 산화환원 공정이 그림 5에 나타낸 바와 같이 가역적으로 일어나고, 중심금속의

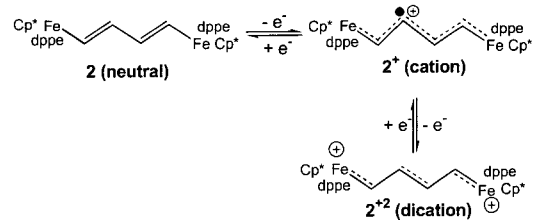


그림 5. 착체 2의 전기화학반응에 의한 산화환원 공정.

Fig. 5. Electrochemically redox process of Complex 2.

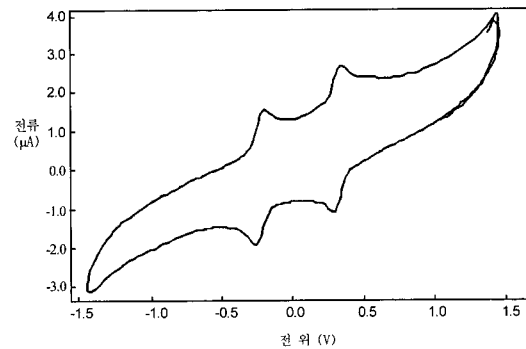


그림 6. 착체 3-B 이성질체의 상온에서 순환 전위 전류 특성 (0.1 M [n-Bu₄NPF₆]/CH₂Cl₂, scan rate: 100 mV/s).

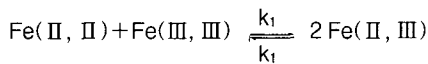
Fig. 6. Cyclic voltammograms for complex 3-B isomer in 0.1 M [n-Bu₄NPF₆]/CH₂Cl₂ at 20 °C, scan rate: 100 mV/s.

산화상태에 따른 용액의 색깔도 변화됨을 알 수가 있었다.

착체 1의 두 CO 배위자 중 한 개의 carbonyl이 UV 광 반응에 의해서 PPh₃로 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 있었으나, 불행하게도 단결정을 얻지 못해 두 이성질체간 구조를 구분할 수가 없었다. 하지만 각각의 이성질체에 대한 여러 가지 분석 실험을 통해, 얻어진 두 화합물의 특성을 알 수가 있었다. FT-IR 결과로부터 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 피크가 대칭으로 나타남을 알 수가 있다. 착체 3-A 역시 같은 특성을 보여 주었다. 그러나 표

1에 나타낸 바와 같이 전기화학 실험으로부터 두 이성질체간의 특성이 크게 다르게 나타남을 알 수가 있다. 즉, 이성질체 3-A는 3-B에 비해 wave potential이 양 전위쪽으로 이동되어 나타나고, 두 이성질체의 분리전위(separation potential) 차이($\Delta E(V)$)가 약 0.025 V 임을 알 수가 있다. 이는 Fe 금속원자에 결합된 PPh_3 의 입체적 위치에 따른 금속과 알파 탄소간(Fe-C)의 전자 밀도가 배위자에 의한 전자 주게 특성이 달라지기 때문으로 설명할 수가 있다.

혼합 가전자 착체의 안정성은 아래 식에 나타낸 것 같이 comproportionation constant (Kc)로 설명할 수가 있다 [12]. 즉, Kc 값이 크면, 비교적 혼합계 가전자 착체의 금속간 전자기동이 활발하게 일어나고(Class III), Kc값이 낮으면 혼합계 가전자 착체의 금속간 전자기동이 제한적(Class II)으로 일어나거나 전혀 일어나지 않는(Class I) 산화상태로 존재한다. 표 1에 나타낸 바와 같이, 철 금속 원자에 CO기가 결합된 착체 1 보다는 전자가 풍부한 dppe와 PPh_3 로 치환된 화합물은 중심 금속 fragment를 좀 더 안정한 상태로 만들기 때문에 양말단의 두 금속간 전자기동이 (Kc 값이 100 ~ 1000배 크다) 잘 일어남을 알 수가 있다. 그리고 철 중심금속에 dppe로 치환된 Lapinte 착체 $[Cp^*(dppe)Fe-C\equiv C-C\equiv C-Fe(dppe)Cp^*]$ 와 착체 2 $[Cp^*(dppe)Fe-CH=CH-CH=CH-Fe(dppe)Cp^*]$ 를 비교해 보면, 두 금속간의 유기 가교 종류에 따라서 두 금속간 전자 이동도가 다를 수 있다. 즉, 가교로서 탄소 동소체인 경우가 탄화수소에 비해 약 100 배정도 전자기동이 빠르게 존재함을 알 수가 있다. 이는 Lapinte 착체의 가교위에 보다 풍부한 π -전자가 양 말단의 금속간의 전자기동을 원활하게 해 주기 때문으로 생각된다.



$$K_c = k_i / k_r = [II, III]^2 / [II, II][III, III]$$

$$\Delta G = -RT (\ln K_c) = -nF (\Delta E)$$

Kc = comproportionation constant

ΔE = Separation between the two redox potentials

F = Faraday constant

n = Number of Electron

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.

착체 2를 CH_2Cl_2 용매내에서 전기화학적으로 산화 환원 반응 실험을 실시하였고, 한 개의 전자가 단계적 이동에 의해 가역적으로 일어남을 알 수가 있었다. 이를 그림 3에 나타낸 것 같이 monocation (2^{+1})와 dication (2^{+2})로 존재함을 예측할 수가 있다. 앞서 설명한 UV/VIS-near-IR 실험 결과와도 일치하는 함을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 철 금속원자에 butadiene 가교가 결합된 이핵철 화합물 착체 1($[Cp^*Fe(CO)_2]_2-(\mu-CH=CH-CH=CH)$)를 합성하였고, 철 금속원자에 결합된 두 개의 CO기를 광 반응에 의해서 이 배위자 phosphine 화합물(dppe)로 치환시켜 얻어진 화합물 착체 2, 그리고 한 개의 CO기에 한 개의 PPh_3 이 치환된 두 종류의 입체 이성질체 화합물 착체 3을 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 착체 2 및 착체 3은 두 개의 전자 이동에 의해 단계적으로 산화환원되는 가역공정임을 알았다. 또한 중심금속 철 원자에 phosphine이 배워진 착체 2와 착체 3은 CO이 배워진 착체 1에 비해서 비교적 큰 comproportionation 상수 값($K_c = 10^9 \sim 10^{10}$)을 나타냈다. 게다가 착체 2의 경우 UV/Vis-near-IR 실험을 통해 두 금속사이의 산화 상태가 혼합 가전자계중 Class III의 안정한 상태로 존재하고, 두 금속간의 전자기동현상이 활발하게 일어나고 있음을 알 수가 있었다. 또한 착체 2의 흡광도가 중심 금속의 산화상태의 변화에 따라서(화학적 방법) 471 nm(2, 중성), 505 nm (2^{+1}), 597 nm (2^{+2})로 변화하며, 산화반응이 일어남에 따라서 노란색에서 오렌지색과 진한푸른색으로 변화되는 과정이 가역적으로 일어남을 알 수가 있었다.

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

참고 문헌

- [1] F. Paul, W. E. Meyer, L. Toupet, H. Jiao, J. A. Gladysz, and C. Lapinte, "A conjugal conjugate 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, p. 9405, 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.* p. 3719, 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, p. 1760, 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. Chains: A combined chemical, spectroelectro-chemical, and computational study", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, p. 1949, 2000.
- [5] 김윤명, 표상우, 김준호, 심재훈, 김영관, 김정수, "Photoacry를 게이트 절연층으로 사용한 유기 박막트랜지스터의 전기적 특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 2호, p. 110, 2002.
- [6] 임은주, 한우미, 이정윤, 김명식, 이기진, "Iron (II)과 Metal-free phthalocyanine의 결정 구조 변화에 따르는 유기발광소자의 발광 특성", *한국전기전자재료학회 2001하계학술대회논문집*, p. 947, 2001.
- [7] 김정호, 서연호, 박용필, "신 레이저매질Yb (SOL-D)₃착물의 광학적 특성", *한국전기전자재료학회 2001하계학술대회논문집*, p. 640, 2001.
- [8] D. O. Cowan and F. Kaufman, "The organic solid state. electron transfer in a mixed valence salt of biferrocene". *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 92, p. 219, 1970.
- [9] M. B. Robin and P. Day, "Mixed valence chemistry - a survey and classification", *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, Vol. 10, p. 247, 1967.
- [10] C. Creutz and H. Taube, "A direct approach to measuring the Franck-Condon barrier to electron transfer between metal ions", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 91, p. 3988, 1969.
- [11] R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, and J. A. Gladysz, "Toward metal capped one-dimensional carbon allotropes: wirelike $C_6 - C_{20}$ polyynediyl chains that span two redox-active($\eta^5-C_5Me_5$)Re(NO)(PPh₃) endgroups", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, p. 810, 2000.
- [12] M. M. Zulu and A. J. Lees, "Photophysical, photochemical, and redox behavior of a series of ligand-bridge (OC)₅M-L-M'(CO)₅ (M, M' = Cr, Mo, W) complexes", *Inorg. Chem.*, Vol. 27, p. 1139, 1988.
- [13] N. L. Narvor, L. Toupet, and C. Lapinte, "Elemental carbon chain bridging two iron centers: syntheses and spectroscopic properties of [Cp*(dppe)Fe-C₄-FeCp*(dppe)]ⁿ⁺ n[PF₆]. X-ray crystal structure of the mixed valence complex (n = 1)", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 117, p. 7129, 1995.