

## 공액사슬로 연결된 이핵금속착체의 전자적 상호작용에 관한 연구

### A Study on Electronic Interaction in Dimetallic Complexes with Conjugated Chain

정민철<sup>1,a</sup>, Munetaka Akita<sup>2</sup>  
(Min-Chul Chung<sup>1,a</sup> and Munetaka Akita<sup>2</sup>)

#### Abstract

The *cis*-hex-3-ene-1,5-diyanyl-bridged diiron compound **3**,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\text{dppe})]_2(\mu\text{-C}\equiv\text{C-CH=CH-C}\equiv\text{C})$ , have been prepared and characterized by cyclic voltammetry(CV), and electronic spectroscopy (UV-VIS and near-IR, NMR). From the results, compound **3** show two well resolved, single-electron, reversible oxidation waves by CV, and comproportionation constant( $K_c$ ) calculated from the CV data for compound **3**. The Mixed-valence (MV) radical cation  $\mathbf{3}^+$  show strong absorptions in the near IR, 1586 nm, and this band is more readily assigned as MV  $\pi$ - $\pi$  band of delocalized complex (Robin-Day Mixed-valence Class III), and the  $H_{ab}$ , effective coupling parameter are most consistent with electronic delocalization.

**Key Words** : Iron Complex, Molecular wire, Cyclic Voltammogram

#### 1. 서론

공액계 유기물질을 가교제로 사용한 이핵 착체 화합물에 대한 연구가 최근에 들어서 활발하게 진행되고 있다[1-4]. 이는 분자전자소자(molecular electronic device)에 있어서 사용 가능한 분자선(molecular wire), 분자 스위치, 발광재료, 태양전지의 재료로 사용될 수 있는 잠재력을 가지고 있기 때문이다[2-16]. 또한 최근에 유기금속착체를 유기 박막 트랜지스터로 구동되는 인광발광소자의 인광 색소인 발광층 재료, 유기발광소자의 재료 및 레이어의 매질로도 사용된다[17-19]. 그리고 전계발광소자의 한 픽셀에서 2가지(Red/Green)의 색을 구

현할 수 있는 이핵 ruthenium착체 개발에 대한 연구도 보고되었다[21,22]. 본 연구에서는 전자이동을 동반하는 분자선에 주목하였다(그림 1). 분자선의 정의를 말하면, 분자크기의 화합물로서 양 말단기(end group, 산화환원활성을 갖는 유기물이나 금속)에 자극(산화, 환원, 광 여기)을 주면 가교배위자를 통하여 양말단 사이를 전자나 전공의 교환하는 것이 가능한 물질이다. 특히 유기물 보다는 금속 fragment를 말단으로 갖는 분자 와이어는 대단히 흥미롭다. 그 이유로서는 2가지 정도가 있다. 하나는 일반적으로 유기물보다 전이금속 fragment를 갖는 쪽이 산화전위가 낮은 주위의 상황에 민감하게 대응하고, 생성된 산화종이 유기기보다 전자공여성이 큰 금속 fragment에 의해 안정화되어 있다. 두 번째로는 금속에 배위되어 있는 배위자의 종류나 금속의 산화환원으로부터 미세한 전자적 조절이 가능하기 때문이다.

유기금속 분자선은 앞서 기술한 바와 같이  $\pi$  공액계를 포함한 가교 배위자 부분과 양 말단의 금속 fragment에 의해 구성되어져 있다[23]. 이중에

1. 순천대학교 화학공학과  
(전남 순천시 매곡동 315)  
2. 동경공업대학 자원화학연구소  
a. Corresponding Author : mchung@sunchon.ac.kr  
접수일자 : 2004. 2. 26  
1차 심사 : 2004. 3. 17  
심사완료 : 2004. 4. 20

서 전자이동을 원활하게 해주는 가교배위자인  $\pi$  공액계를 구성하는 원자에 필요한 조건은 s궤도와 혼성 내지 p궤도를 가지고 있는, 따라서  $sp$  혼성 내지  $sp^2$  혼성 원자에 의해서 구성된 것이 된다.

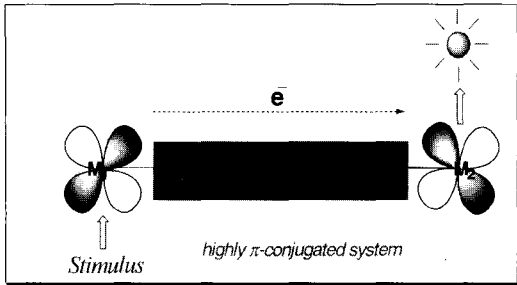


그림 1. 분자선으로서 유기금속화합물의 개략도.  
Fig. 1. Scheme of organometallic compound as molecular wire.

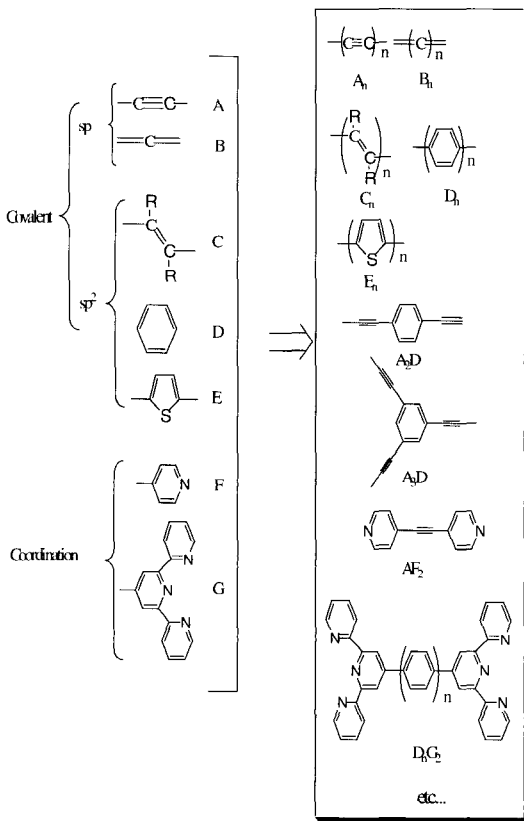
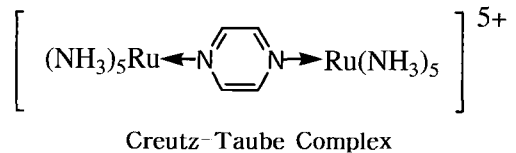


그림 2. 대표적인 가교 배위자 부분.  
Fig. 2. Typical bridged-chain part부분.

가장 많이 사용되는 탄소원자에 한정하면, 그림 2에 나타낸 바와 같이,  $sp$  혼성탄소에서는 아세틸렌(A)내지 cumulene궤격(B)으로 형성된 것,  $sp^2$  혼성탄소로부터는 올레핀(C)내지 페닐렌(D)이 형성된 것, D의 헤테로 원소유도체로서는 대표적인 예로서 티오펜 궤격(E) 등이 가교배위자 부분을 구성하는 기본궤격이 된다. 또 금속 fragment와의 결합양식에 관해서는 앞서 기술한 탄소계 배위자가  $\sigma$  공유결합을 개입하여 결합하는 것에 반해, 피리딘류(F, G)에 대표되는 고립 전자대를 갖는 헤테로 방향족환을 사용하면 배위결합을 개입하는 금속 fragment와 결합되는 것이 가능하다.

이들 단일 unit만을 사용하는 것이 아니라 길이의 확보나 성질을 개량하기 위해 단일 unit가 복합화된 배위자에 대해서는 다양한 조합이 가능하여  $An, \dots, En$  등과 같은 unit를 반복하는 구조를 갖는 것이나 다른 unit를 조합하면 무한에 가까운 수의 조합이 될 것으로 생각이 된다. 다핵착체 (polynuclear complex)에 있어서 부대전자의 비편재화(delocalized)의 문제를 처음으로 밝힌 것은 Creutz와 Taube로 혼합원자가 2핵 ruthenium 착체가 그것이다[24]. 이 착체에는 2개의 ruthenium 중심에 가교 피리딘 배위자를 삽입되어 전자를 주고받음이 일어나  $Ru^{II}-Ru^{IV}$  상태와  $Ru^{IV}-Ru^{II}$  상태가 공명상태로 존재하는 혼합원자가상태(mixed-valence state(MV))임이 알게 되었다. 이후 많은 연구자들에 의해 혼합원자가 다핵착체의 연구가 수행되었고, Robin과 Day는 이들을 부대전자의 비편재화 정도에 기초한 Class I, Class II, Class III의 3종류로서 분류하고 있다[4,25].



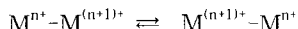
Class I에 분류되는 화합물은 분자와이어의 양 말단의 상호작용이 전혀 없고 전자가 편재화 되어 있는 상태로서 양 말단의 금속원자의 산화상태가 독립적으로 결정할 수 있다. 이와 반대로 Class III형 혼합물에는 가교부분을 중간에 끼워 강한 상호작용으로 인해 완전히 부대전자가 비편재화하고 있는 상태로 있다. 즉,  $M^{III/2}-M^{III/2}$ 종만이 존재한다. 그리고 Class II는 Class I과 Class III의 중간상태로 생각할 수가 있으며, Class I과 같이

$M^{n+}-M^{(n+1)+}$ 종이나  $M^{(n+1)+}-M^{n+}$ 종은 존재하지만 2개의 금속간에서 전자이동이 일어나고 있는 계이다.

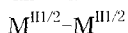
Class I Localization



Class II Little Delocalization



Class III Full Delocalization



정 등은 가교배위자로서  $sp^2$  탄소 4개로 구성된 butadienediyyl를 사용한 결과를 보고하였다[26]. 그리고 본 논문에서는 가교배위자의 탄소를 4개에서 6개로 확장하고,  $sp$  탄소와  $sp^2$  탄소가 혼성으로 구성된 *cis*-hex-2-ene-1,5-diyyl을 사용하여 2핵철 착체를 합성하였고, 이 착체 화합물의 산화수 변화에 따른 특성 변화를 설명하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시약 및 분석

본 실험에서 사용된 THF(tetrahydrofuran), Pentane,  $[Cp_2Fe][PF_6]$ ,  $CH_2Cl_2$ 는 Alrich사로부터 구입하여, 질소분위기 하에서  $CaH_2$ 나 Na/K alloy 하에서 증류정제하여 보관하여 사용하였다. CuI, *cis*-1,2-dichloroethylene, trimethylsilylacetylene, bis(diphenylphosphinoethane)은 Furuka와 Aldrich 사로부터 구입하여 정제없이 사용하였으며,  $Pd(PPh_3)_4$ 는 문헌에 따라서 합성하여 사용하였다 [27]. 또한 Dimethylsulfoxide과 NMR용 중수소 용매는 molecular sieve-4A을 사용해서 건조한 후 냉동탈기를 수행하여 아르곤 분위기 하에서 보존했던 용매를 사용했다. NMR 측정에 사용된 용매

에는 TMS(tetramethylsilane)을 약 0.5 % 주입하여 사용하였다. 그리고 합성 반응은 아르곤 기체 하에서 쉬링크 반응기를 사용하여 수행하였다. FT-IR은 일본분광 JASCO FT-IR 550형을 사용하였다.  $^1H-NMR$ ,  $^{13}C-NMR$ ,  $^{31}P-NMR$ 은 Bruker AC-200(1H, 200 MHz)와 일본전자 EX-400(1H, 400 MHz)사용하여 측정하였다. UV/VIS-Near-IR은 JASCO의 ETC-505S를 사용하여 측정하였다. Cyclic Voltammogram(CV) 측정은 BAS 100B/W을 사용하였다.

### 2.2 순환 전위 전류실험(Cyclic voltammetry)

순환 전위 전류 실험은 BAS 100 B/W potentiostat 기기를 사용하여 측정하였다. 순환 전위 전류의 샘플은  $n-Bu_4NF_6$  전해질 용액에 THF에서 제조하였고, 약 50 ml의 셀에 전해질용액을 넣고 기준(background)을 측정하고 나서 같은 모양의 다른 셀에 약 0.1M의 샘플을 넣고서 측정한다. 셀에 장착된 작동전극(working electrode)는 Pt 디스크, 보조전극은 Pt 선, 기준전극은  $Ag/AgNO_3$ 을 사용하였다. 전위의 내부 기준물질로는 실험이 끝난 후  $[Cp_2Fe][PF_6]$ 를 첨가하여 측정하였다.

### 2.3 합성실험

#### 2.3.1 *cis*-( $Me_3$ )Si-C $\equiv$ C-CH=CH-C $\equiv$ C-Si( $Me_3$ ) (1) 합성

아르곤 가스로 치환된 50 ml 쉬링크 튜브에  $Pd(PPh_3)_4$  (분자량:1154, 934 mg, 0.81 mmol)와 CuI (분자량: 190.4, 171 mg, 0.90 mmol)을 넣고, 여기에  $n-BuNH_2$  3.2 ml을 넣고 교반을 시킨다. 여기에 *cis*-dichloroethylene (분자량:96.94, 1.26 ml, 16.2 mmol)을 주입한다. 그리고 나서 trimethylsilylacetylene (분자량:98.22, 5.76 ml, 0.40 mmol)을 benzene 15 ml에 희석시킨 용액을 주사

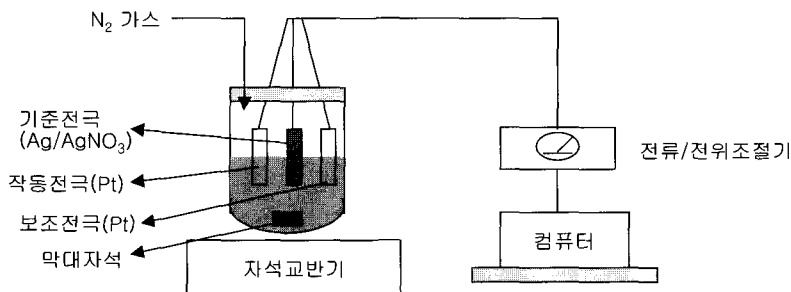


그림 3. 순환 전위 전류 실험.

Fig. 3. Cyclic voltammetric experiment.

기를 사용하여 쉬랭크 반응기에 약 30분동안 천천히 떨어뜨리고, 상온에서 5 ~ 6시간정도 추가로 반응을 시킨다. 반응은 NH<sub>4</sub>Cl 포화 수용액을 약 20 ml 주입함으로써 중단시키고, ether로(100ml x 3회) 추출하여 유기부분을 분리한다. 추가로 소금 용액을 첨가하여 중화시킨 후, 유기용액 부분을 ether로 분리한 후, MgSO<sub>4</sub>을 첨가하여 밤새도록 건조시킨다. 건조된 유기성분중 증발기로 제거하고, 이를 알루미늄 column를 사용하여 Et<sub>2</sub>O/Hexane(1:10)으로 flash chromatography하여 노란색의 액체를 얻으며, 이를 다시 진공으로 용매를 제거하여 성분 1(2.5 g, 11.3 mmol, 수율: 70 %)을 얻는다.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>H</sub>, 0.20 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>), 5.84(s, 2H, HC=CH-)

### 2.3.2 [cis-(dppe)Cp\*Fe=C=CH-CH=CH-CH=C=Fe Cp\*(dppe)]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (2)합성

THF(tetrahydrofuran, 5ml)에 cis-Me<sub>3</sub>Si-C≡C-CH=CH-C≡C-SiMe<sub>3</sub>(560 mg, 2.55 mmol)을 넣은 용액을 n-Bu<sub>4</sub>NF(5 ml, 1.0M in THF)와 EG(ethylene glycol, 4ml) 용액에 천천히 첨가한다. 그리고 상온에서 3시간동안 충분히 교반한다. 그리고 나서 상온에서 회전증발기를 30분 동안 사용하여 THF용매를 거의 제거한다. 그리고 나서 이를 상온 하에서 진공펌프를 사용하여 진공 증류법에 의해 차가운 액체질소 트랩하에서 cis-H-C≡C-CH=CH-C≡C-H를 포집한다. 얻어진 용액에 THF(5~10 ml)를 첨가하여 -78 °C에서 보관한다. 메탄올/THF(50ml/5ml)용매에 Cp\*Fe(dppe)-Cl(1.03 g, 1.648 mmol)과 KPF<sub>6</sub>(333.7 mg, 1.7 mmol)을 넣고 상온에서 약 30분 정도 교반시킨다. 교반후 여기에 cis-HC≡C-CH=CH-C≡CH가 THF에 녹아있는 용액을 천천히 첨가하여 24시간 정도 반응을 시킨다. 반응시키면 grey-green 용액으로 변화되고, 이를 진공펌프를 사용하여 진공 하에서 증발시키고, 펜탄(50 ml) 정도로 세척하여 건조시키고, 이를 다시 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>용매에 녹여 celite을 통과시킨다. 그리고 나서 용매의 부피를 줄이고, THF와 pentane을 첨가하여 -30°C에서 보관하여 화합물 2를 얻었다. 수율은 79 %이다.

<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>CN), δ<sub>H</sub>, 1.48 (s, Cp\*, 15H), 2.40 ~ 2.90(m, dppe, 8H), 4.06(dd, 7.24, Hz, 1.58 Hz, Fe'-C=CH-, 2H), 4.72(m, -CH=CH-, 2H), 7.17 ~ 7.70(m, Ph, 40H)

<sup>31</sup>P-NMR(CD<sub>3</sub>CN), δ<sub>P</sub>, 85.14

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>C</sub>, 368.2,(dt, 34.9 Hz, 4.55 Hz, Fe'-C), 120.8 ~ 133.9, (m, Ph), 120.2(d, 154.3 Hz, Fe'-C=CH), 107.09, (d, 159.4 Hz, -CH=CH-), 100.8 (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 29.5(m, dppe), 9.97(q, 126 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)

FT-IR(KBr, cm<sup>-1</sup>), 1605 (s)

E.A, Found(Cal'd), C; 54.04(54.05), H; 4.94(4.93) for C<sub>78</sub>H<sub>82</sub>P<sub>6</sub>F<sub>12</sub>Fe<sub>2</sub> + 3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

### 3.2.3 cis-(dppe)Cp\*Fe-C≡C-CH=CH-C≡C-Fe Cp\*(dppe) (3)합성

앞서 반응에 의해서 얻어진 화합물 2를 THF(50 ml)에 녹인 후, 2 당량의 KOBu'(185 mg, 1.648 mmol)을 첨가하여 실온에서 약 1시간 정도 반응시킨 후, 알루미늄 short column을 통과시켜 화합물 3를 얻는다(수율 97 %).

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ<sub>H</sub>, 1.20 (s, Cp\*, 15H), 1.33, 2.30(m, dppe, 8H), 5.45, (CH=CH-, 2H), 6.76~7.02, 7.68~7.72(m, Ph, 40H)

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ<sub>P</sub>, 93.5

<sup>13</sup>C-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ<sub>C</sub>, 140.4,(t, 35.3 Hz, Fe-C), 126.8~138.3(m, Ph), 122.5, (s, Fe C-C), 112.8(d, 154.5 Hz, -CH=CH-), 87.9, (s, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 33.9(m, dppe), 10.4(q, 126 Hz, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)

FT-IR(KBr, cm<sup>-1</sup>), 1893(w), 2024(vs), 2098(w)

E.A, Found(Cal'd), C; 74.76(74.27), H; 6.55(6.44) for C<sub>78</sub>H<sub>80</sub>P<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>

## 3. 실험결과 및 토의

화합물 1의 합성은 앞서 발표된 문헌에 따라서 합성하였으며[28], 얻어진 화합물은 <sup>1</sup>H-NMR을 측정하여 확인 할 수가 있었다. 그리고 flash chromatography 할 때에는 문헌에서 사용했던 실리카 대신 중성 알루미늄을 사용하였으나 실리카를 사용한 경우와 비교해서 그다지 큰 차이를 보이지 않았다. 곧이어 합성된 화합물 2 (cis-HC≡C-CH=CH-C≡CH)의 경우는 아세틸렌류 특성상 폭발 가능한 잠재력을 가지고 있기에 합성 후 저온에서(-40 °C) 용매로 희석시키고, 이 용액을 cannula로 반응기에 주입하고 나서 천천히 상온으로 올리면서 반응을 시작하였다. 합성된 화합물 2는 [Cp\*(dppe)Fe]<sup>+</sup> 양이온과 반응할 때 1,2 수소 이동반응에 의해 합성되며, 양 말단 부분에 금속이 결합된 dication 화합물을 얻게 된다. 그리고 얻어

진 화합물 2의 가교 배위자의 중간 부분에 결합된 올레핀( $[\text{Fe}]^+=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=[\text{Fe}]^+$ )에 결합된 수소의 화학이동이 5.84 ppm에서 4.72 ppm의 고자기장쪽으로 이동하였고, 중심금속인 Fe에 결합된 알파탄소( $\text{Fe}^+=\text{C}_\alpha=\text{C}$ )의 화학이동은 전형적인 양이온 화합물의 알파탄소 화학이동에서 보여주는 저자기장쪽인 368.2 ppm에서 관찰되었다.

이는 중심금속에서 전자를 배위자 방향으로 ( $d\pi \rightarrow p\pi$ ) 주기 때문으로 생각된다. 그리고 구조학적으로 대칭구조를 갖기에 인(P)배위자의 화학이동은 85.14 ppm에서 한 피크만 보여 주었다. 그리고 FT-IR 분석에서 큐플렌( $=\text{C}=\text{C}$ )그룹의 전형적인  $1600\text{ cm}^{-1}$  근방에서 강한 흡수피크가 관찰되었다. 그리고 화합물 3은 화합물 2로부터  $\text{KOBU}^+$ 에 의해 환원반응되어 수소 2개를 떼어냄으로서 얻어진다. 얻어진 화합물 3의 확인 방법은  $\text{Cp}^*$ 의 수소이동이 1.48에서 1.20의 고자기장쪽으로 단일 피크를 관찰함으로써 알수가 있었다. 또한 가교배위자의 올레핀 부분 수소의 화학이동은 4.72에서 5.45로 저자기장쪽으로, 인 (P) 배위자의 화학이동도 93.5 ppm에서 단일 피크로 나타났다. 그리고 FT-IR결과에서 가교배위자의 아세틸렌 부분이  $2024$ 와  $1893\text{ cm}^{-1}$ 에서 새롭게 관찰되었다. 그리고 화합물 3

(*cis*-(*dppe*) $\text{Cp}^*\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{FeCp}^*(\text{dppe})$ )을 상온에서 순환 전위 전류 실험을 실시하였다.  $-1.0\text{ V}$ 에서  $0.0\text{ V}$  범위의 전압에서 전기화학적 방법을 통해 단일전자의 산화환원반응이 가역과정으로 일어나고 있음을 보여주고 있다 (그림 4). 즉, 화합물 3의 +1, +2가의 양이온이 안정적으로 존재한다는 것이다. 화합물 3을 THF 용매하에서  $\text{FcPF}_6$ (Fc: ferrocenium)을 당량적으로 첨가하여 화학적으로 산화시킬 경우, 오렌지색 (중성의 화합물 3)에서 blue (monocation 화합물)으로 변화하고 여기에 당량적으로  $\text{FcPF}_6$ 를 더 첨가하게 되면 blue/green (dication 화합물)로 변화됨을 알 수가 있었다. 각 성분의 UV/Vis 영역에서 최대 흡수 파장을 보면  $408\text{ nm}$  (중성)  $\rightarrow 620\text{ nm}$  (monocation)  $\rightarrow 652\text{ nm}$ (dication)으로 이동한다. 이는 각 화합물에 따라서 전이금속의 d궤도의 전자가 리간드의 빈 p궤도로 이동하는 에너지가 다르기 때문이다(그림 5). 화합물 3의 CV 결과로부터 두 wave간 전위차 ( $\Delta E$ ;  $E_1=-0.253\text{ V}$ ,  $E_2=-0.674\text{ V}$ )는  $0.42\text{ V}$ 이다. 혼합 가전자 착체의 금속간 전자이동에 대한 것은 Robin-Day의 분류 방법에 따라서 comproportionation constant (Kc)로 설명할 수가 있다.  $M^{n+}-M^{(n+1)+}$ 상태로 있는 착체를

단일전자(single electron) 산화시키면 혼합원자가 상태  $M^{n+}-M^{(n+1)+}$  가되지만, 이 화학종의 안정성을 비혼합원자가 화학종( $M^{n+}-M^{n+}$ ,  $M^{(n+1)+}-M^{(n+1)+}$ )과 상대적 안정성을 그것의 평형정수(Kc, comproportionation constant)를 사용하여 평가하는 것이다. 비편재화에 의하여 혼합원자가상태가 안정화된다면 Kc값은 크기 때문에 Kc값이 크면 분자선의 성능은 좋다고 본다[4].

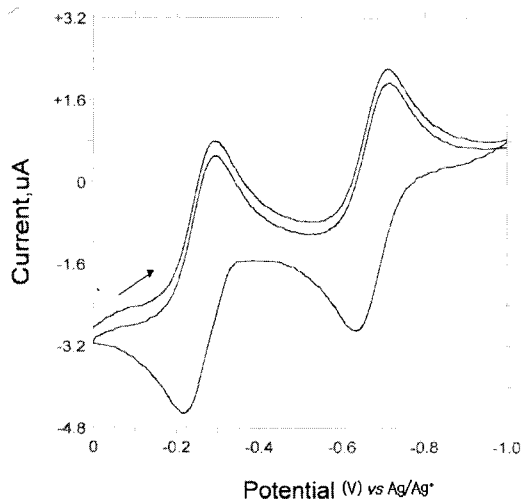


그림 4. 화합물 3의,  $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Fe}]_2-(\mu-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C})$ , 상온에서 순환 전위 전류 특성 (0.1 M (*n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>)/THF, scan rate: 100 mV/s).

Fig. 4. Cyclic voltammograms for compound 3,  $[\text{Cp}^*(\text{dppe})\text{Fe}]_2-(\mu-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C})$  in 0.1 M(*n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>)/THF at RT, scan rate:100 mV/s).

Kc는 다음 식 1으로부터 구할 수가 있으며, 여기에서  $\Delta E$ 는 금속착체의 제1단계의 산화환원전위 ( $E_1$ )과 2단계의 산화환원전위( $E_2$ )의 차( $|E_2-E_1|$ )이다. 그리고 n은 전자의 수를 의미하며, 단일전자가 움직인 경우  $n=1$ 이 되며, F는 Faraday 상수이다.

$$\Delta G = -RT\ln(Kc) = -nF\Delta E \quad (1)$$

그림 4에 나타낸바와 같이 화합물 3은 가역적 단일전자 2 wave을 보여주고 있다. 전자공여성이

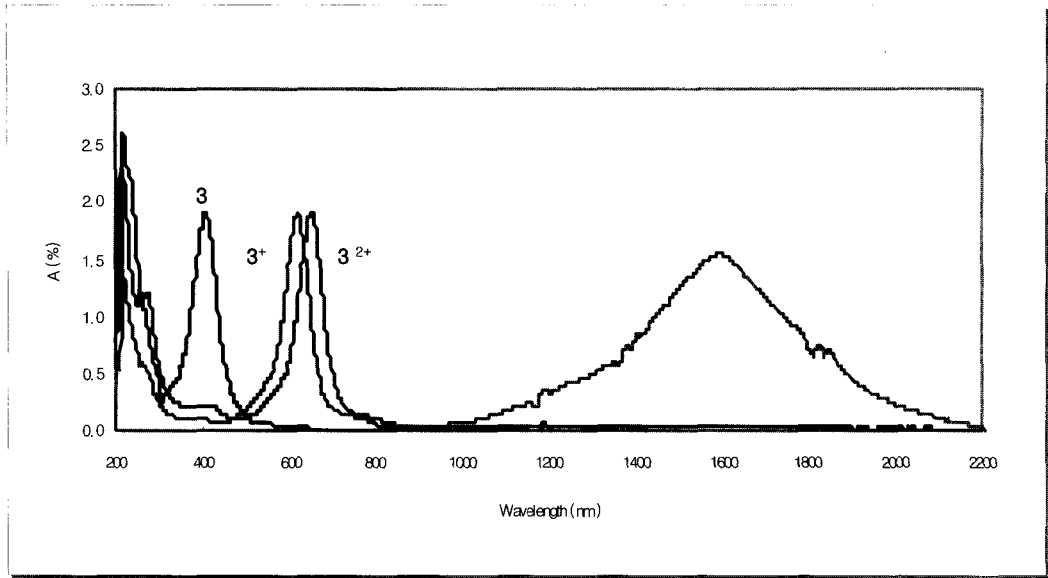


그림 5. 화합물 3의 중성, cation, dication에 대한 UV/Vis-Near IR.  
 Fig. 5. UV/Vis-Near IR for neutral, cation, dication of compound 3.

표 1. 이핵 철착체에 대한 산화환원전위와 Kc.

Table 1. Redox Potentials in V and Kc for the diiron complexes.

| Compounds   | $\Delta E(V)$ | Kc                   | 비고                |
|---|---------------|----------------------|-------------------|
| $Cp^*(dppe)Fe \equiv \text{---} \text{---} \equiv FeCp^*(dppe)$ | 0.42          | $1.3 \times 10^7$    | This work         |
| $Cp^*(dppe)Fe - (\equiv)_2 - Fe(dppe)Cp^*$                      | 0.70          | $1.6 \times 10^{12}$ | Lapinte[29]       |
| $Cp^*(dppe)Fe - (\equiv)_3 - Fe(dppe)Cp^*$                      | 0.53          | $1.0 \times 10^9$    | Lapinte[23]       |
| $Cp^*(dppe)Fe - (\equiv)_4 - Fe(dppe)Cp^*$                      | 0.43          | $2.0 \times 10^7$    | Lapinte[30,31,32] |
| $Cp^*(dppe)Fe \equiv \text{---} \text{---} \equiv FeCp^*(dppe)$ | 0.26          | $2.6 \times 10^4$    | Lapinte[32]       |
| $Cp^*(dppe)Fe - (\text{---})_2 - Fe(dppe)Cp^*$                  | 0.47          | $9.2 \times 10^7$    | Chung[33]         |

큰  $Cp^*(dppe)Fe$  fragment를 갖는 착체에 가교 배위자의 길이를 달리하였을 때의 Kc 값을 표 1에 정리하였다. sp 탄소 가교배위자를 갖는 화합물의 경우( $\mu-C_4$ ,  $\mu-C_6$ ,  $\mu-C_8$ )의 Kc 값이 매우 큰  $1.6 \times 10^{12} \sim 2.0 \times 10^7$ 로 매우 크며, 탄소수가 증가할수록 점점 작아지는 경향이 있다. 그리고  $sp^2$  탄소를 구성된 배위자( $\mu-C_4H_4$ ) 화합물의 경우 Kc 값

이  $9.2 \times 10^7$ 로 비교적 크다. 그리고 sp 탄소 가교 배위자의 가운데 부분에 페닐기가 치환된 경우에는 Kc 값이 낮음( $2.6 \times 10^4$ )을 나타내고 있다.

이는 가운데의  $sp^2$  탄소인 페닐기가 공명효과에 의한 두 금속간의 전자흐름을 방해하기 때문으로 생각된다. 한편 sp 탄소와  $sp^2$  탄소가 혼성된  $\mu-C_6H_2$ 의 경우 sp탄소로만 구성된  $\mu-C_6$  가교배위자

와 비교해서 Kc값이 약 50 배 정도 작지만  $\mu-C_8$  가교배위자와는 거의 비슷한 값을 보여 주고 있다. 그리고  $\mu-C_6H_2$  배위자는 Class III의 혼성원자격을 이루고 있어 분자선으로의 응용가능성은 있다고 보여진다. 그림 5에 나타난 바와 같이 화합물 3의 cation( $3^+$ )는 중성(3)과 dication( $3^{2+}$ )에서 보이지 않았던 near-IR(NIR) 영역에서 강한 흡수를 보여 주고 있다. 실제로 이 영역에서의 흡수는 cation( $3^+$ )의 전자가 편재된(Class II) 이온의 intervalence transfer(IT)라기 보다는 비편재된(Class III) 착체의 혼합가전자  $\pi-\pi$  band이다.

그리고 두 금속간 electronic coupling 정도를 알아보기 위해서는 다음과 같은 식을 통해 두 금속간 electronic coupling parameter( $H_{ab}$ )를 구하여 보면 알 수가 있다[29].

$$H_{ab} = v_{max}/2$$

가교 배위자로서  $\mu-C_4$ ,  $\mu-C_4H_4$ ,  $\mu-C_8$  착체의 cation 화합물은 Class III에 대하여 NIR 범위에서 큰 흡수 곡선을 보였고, 그리고 화합물  $3^+$  역시 1586 nm에서 최대 흡수 피크를 보였다.

표 2. 2핵 혼성원자가 철 착체에 대한 Near-IR 밴드와 유효 coupling 상수( $H_{ab}$ ).

[Fe]-Bridge-[Fe] ([Fe]=Fe(dppe)(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>))

Table 2. Near-IR and and effectiveness coupling parameter ( $H_{ab}$ ) for mixed-valence of diiron complexes, [Fe]-Bridge-[Fe].

| Bridge       | $\lambda_{max}$<br>(nm) | $\epsilon_{max}$<br>(M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) | $v_{max}$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | $H_{ab}$<br>(eV) | 비고                 |
|--------------|-------------------------|---|----------------------------------|------------------|--------------------|
| $\mu-C_4$    | 1302                    | 12,000  | 7541                             | 0.47             | Lapinte [29]       |
| $\mu-C_8$    | 1958                    | 31,000  | 5107                             | 0.32             | Lapinte [30,31,32] |
| $\mu-C_4H_4$ | 1427                    | 14,000  | 7008                             | 0.43             | Chung [33]         |
| $\mu-C_6H_2$ | 1586                    | 16,000  | 6305                             | 0.39             | This work          |

여기에서  $v_{max}$ 는 transition energy,  $\epsilon_{max}$ 는 extinction coefficient,  $\lambda_{max}$ 는 최대흡수파장이다. Class III에 대한 electronic coupling parameter( $H_{ab}$ )는 위에 표기한 식으로부터 계산한 값을 표 2에 표시하였다. 가교 배위자 탄소수가 같은 경우에  $H_{ab}$  값은 sp 탄소가 sp<sup>2</sup> 탄소에 비해 큰 값을 가지며(  $\mu-C_4$ : 0.47 eV, vs  $\mu-C_8$  : 0.32

eV) 그리고 sp 탄소가 sp<sup>2</sup>탄소가 혼성된 가교 배위자( $\mu-C_6H_2$ )에서는  $\mu-C_4H_4$ 와  $\mu-C_8$  가교배위자 사이의 중간 정도의 값(0.39 eV)을 갖는다. 그러나 동일한 6개의 탄소 개수를 갖는  $\mu-C_6$ 과  $\mu-C_6H_6$  가교 배위자에 대한 자료의 부족으로 이들과 직접적인 비교는 할 수가 없었지만,  $\mu-C_6H_2$  가교배위자를 사이에 두고 양 말단의 두 금속사이에는 활발한 electronic coupling이 일어남을 알 수가 있었다. 그림 5에 나타난 바와 같이 UV/Vis 영역에서의 흡수 피크 보면, 화합물 3이 산화반응이 일어남에 따라 최대흡수 피크가 적색쪽(408 nm(3) -> 620 nm( $3^+$ ) -> 652 ( $3^{2+}$ ) nm)으로 이동함을 알 수가 있다. 이러한 band는 MLCT(metal-ligand charge transfer)에 의한 HOMO-LUMO 사이의  $\pi-\pi^*$  band이다. 그리고 가교체로서 cis-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> 와 trans-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>간 직접적인 차이를 알아보기 위해 trans-form 착체 합성을 시도하였으나 이 성분이 매우 불안정하여 정제분리할 수가 없었기에 본 논문에서는 이를 설명하지 않았다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 철 금속원자에 sp 탄소가 sp<sup>2</sup> 탄소가 혼성된 cis-hex-3-ene-1,5-diyne에 의해 결합된 이핵 dication 철 화합물 2를 합성 하였고, [Cp\*(dppe)Fe]<sub>2</sub>-( $\mu=C=CHCH=CHHC=C$ )(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, 합성된 dication 화합물 2를 KO<sup>t</sup>Bu로 환원반응시켜 중성의 화합물 3([Cp\*(dppe)Fe]<sub>2</sub>-( $\mu-C\equiv C-CH=CH-C\equiv C$ ))을 합성하였다. 합성된 화합물 2와 3을 <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR과 IR 분석 및 원소분석을 실시하였다. 화합물 2의 dication은 철에 결합된 알파 탄소(Fe<sup>+</sup>=C<sub>a</sub>)의 화학이동이 저자기장쪽인 368 ppm 근방에서의 나타났고, FT-IR 측정에서 큐플렌 구조(Fe=C-CH-)의 전형적인 1600 cm<sup>-1</sup> 근방에서 강한 흡수 피크를 나타내었다. 화합물 3의 경우에는 2024 cm<sup>-1</sup>에서 C=C 결합의 특성을 보여 주었다. 화합물 3에 대해서 전기화학적 산화환원 실험을 실시한 결과 단일전자 가역적 산화환원 wave가 2개 나타났고, 전위차는 0.45 V이었다. 그리고 평형상수 Kc 값을 계산한 결과 1.3 x 10<sup>7</sup>으로 매우 큰 값을 나타내었으며, 이는 혼성원자가 Class III임을 보여 주고 있다. 그리고 NIR 실험에서 화합물 3<sup>+</sup>은 1586 nm에서 최대 흡수 피크를 보였다. Class III에 대한 electronic coupling parameter ( $H_{ab}$ )는 0.39 eV를 갖는다. 이는  $\mu-C_6H_2$  가교배위

자를 사이에 두고 양 말단의 두 철 금속사이에 활발한 electronic coupling이 일어남을 알 수가 있었다. 그리고 UV/Vis 영역에서의 흡수 피크를 보면, 화합물 3이 산화반응이 일어남에 따라 최대흡수 피크가 적색쪽(408 nm(3) → 620 nm(3') → 652 (3<sup>2'</sup>) nm)으로 이동하였고, 이러한 화합물 3의 산화환원과정 동안에 화합물의 색이 오렌지색, blue, green으로 변화되었으며 이러한 일련의 전기적/화학적 과정들이 가역적으로 일어남을 알 수가 있었다.

본 연구의 결과로부터 sp 탄소와 sp<sup>2</sup> 탄소가 혼합된 공액사슬을 갖는 이핵 철 착체 화합물의 두 중심금속간 전자이동이 활발하게 일어남을 알 수가 있었다. 또한 중심금속의 산화상태 변화에 따라 화합물의 색이 변화되기에 이를 이용한 display분야의 전기발색재료로 응용하기 위한 연구를 수행 중에 있다.

### 감사의 글

본 연구는 2003년도 순천대학교 공과대학 학술재단 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

[1] R. M. Metzger, "Unimolecular electrical rectifier", *Chem. Rev.*, 103, p. 3803, 2003[2] N. Robertson, C. A. McGowan, "A comparison of potentials molecular wires as components for molecular electronics", *Chem. Soc. Rev.*, 32, p. 96, 2003.

[3] S. Szafert and J. A. Gladysz, "Carbon in one dimension: structural analysis of the higher conjugated polyynes", *Chem. Rev.*, 103, p. 4175, 2003.

[4] B. S. Brunschwig, C. Creutz, and N. Sutin, "Optical transitions of symmetrical mixed-valence systems in the Class II-III transition regime", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 31, p. 168, 2002.

[5] J.-P. Launary, "Long-distance intervalence electron transfer", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 30, p. 386, 2001.

[6] J. Tour, "Molecular wires for electronic

applications", *Polymer News*, Vol. 25, p. 329, 2000.

- [7] J. Tour, "Molecular electronics. Synthesis and testing of components", *Acc. Chem. Res.*, Vol. 33, No. 11, p. 791, 2000.
- [8] E. Emberly and G. Kirczenow, "Electrical conductance of molecular wires", *Nanotechnology*, Vol. 10, p. 285, 1999.
- [9] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, and J. R. Heath, "Electrically configurable molecular-based logic gates", *Science*, Vol. 285, p. 391, 1999.
- [10] A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes, "Electroluminescent conjugated polymers-Seeing polymers in a new light" *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 37, p. 402, 1998.
- [11] T. Nagamura, "Novel materials and device for molecular electronics and photonics", *CMC*, p. 287, 2003.
- [12] Y. Taniguchi, "Application of organic semiconductors", *CMC*, p. 51, 2003.
- [13] H. Nakazumi, "Functional dyes in advanced technologies", *CMC*, p. 46, 2003.
- [14] J. M. Marshall and D. Dimova-Malinovska, "Photovoltaic and photoactive materials-properties, technology and application", *Kulwer Academic Pub.*, p. 97, 2002.
- [15] M. M. Ward, "Metal-metal interaction in binuclear complexes exhibiting mixed valency; Molecular wires and switches", *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 24, p. 121, 1995
- [16] A. Harriman and R. Ziessel, "Making photoactive molecular-scale wires", *Chem. Commun.*, p. 1707, 1996.
- [17] 임은주, 박미화, 황순일, 이기진, 차택준, 김진태, "유기발광소자내 정공주입층 Copper(II)-phtalocyanine의 결정 및 광원에 따른 Photocurrent 증폭 연구", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 7호, p. 622, 2003.
- [18] 임은주, 한우미, 이정운, 김명식, 이기진, "Iron(II)과 Metal-free phthaocyanine의 결정 구조 변화에 따르는 유기발광소자의 발광 특성", *한국전기전자재료학회 2001 하계학술대회논문집*, p. 947, 2001.
- [19] 김정호, 서연호, 박용필, "신 레이저 매질



- Yb(SOL-D)<sub>3</sub> 착물의 광학적 특성”, 한국전기 전자재료학회 2001 하계학술대회 논문집, p. 640, 2001.
- [20] S. Welter, K. Brunner, J. W. Hofstraat, and L. De Cola, "Electroluminescent device with reversible switching between red and green emission", *Nature*, Vol. 42, P.52, 2003
- [21] L. S. Hung and C. H. Chen, "Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices", *Mat. Sci.& Eng. reports: A Rev. J.*, Vol. 39, p. 143, 2002.
- [22] J. Kido and Y. Okamoto, "Organic lanthanide metal complexes for electroluminescent materials", *Chem. Rev.*, Vol. 102, p. 2357, 2002.
- [23] F. Paul and C. Lapinte, "Organometallic molecular wires and other nanoscale-sized devices. An approach using the organoiron (dppe)Cp\*Fe building block", *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 178, p. 431, 1998.
- [24] C. Creutz and H. Taube, "A direct approach to measuring the Franck-codon barrier to electron transfer between metal ions", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 91, p. 3988, 1969.
- [25] M. B. Robin and P. Day, "Mixed valence chemistry—a survey and classification" *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, Vol. 10, p. 247, 1967.
- [26] 정민철, M. Sponsler, "공액사슬을 갖는 철화합물의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회 논문지, 15권, 호 p. 511, 2002.
- [27] 井口 洋夫, "實驗化學講座 18 - 有機金屬 錯體", 丸善, p. 397, 1990.
- [28] R. J. McMahon, R. J. Halter, R. L. Fimmen, R. J. Wilson, S. A. Peebles, R. L. Kuczkowski, and J. F. Stanton, "Equilibrium structure of *cis*-hex-3-ene-1,5-diyne and relevance to the Bergman cyclization, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, p. 939, 2000.
- [29] N. L. Navrvor, L. Toupet, and C. Lapinte, "Elemental carbon chain bridging two iron centers: syntheses and spectroscopic properties of [Cp\*(dppe)Fe-C<sub>4</sub>-FeCp\*(dppe)]<sup>n+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. X-ray crystal structure of the mixed valence complex (n=1)", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 117, No. 21, p. 7129, 1995.
- [30] F. Coat and C. Lapinte, "Molecular wire consisting of a C<sub>8</sub> chain of elemental carbon bridging two metal centers: Synthesis and characterization of [(Cp\*(dppe)Fe)<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-]", *Organometallics*, Vol. 15, p. 477, 1995.
- [31] F. Coat, F. Paul, C. Lapinte, L. Toupet, K. Costuas, and J.-F. Halet, "Chemistry of the 1,3,5,7-octatetraynediyne carbon rod end-capped by two electron-rich (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(η<sup>2</sup>-dppe)Fe groups", *J. Organomet. Chem.* Vol. 683, p. 368, 2003.
- [32] S. L. Stang, F. Paul, and C. Lapinte, "Molecular wires: Synthesis and properties of the new mixed-valence complex [Cp\*(dppe)Fe-C≡C-X-C≡C-FeCp\*(dppe)][PF<sub>6</sub>] (X=2,5-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>S) and comparison of its properties with those of the related all-carbon-bridged complex (X=C<sub>4</sub>-)", *Organometallics*, Vol. 19, p. 1035, 2000.
- [33] M.-C. Chung, X. Gu, B.A. Etzenhouser, A. M. Spuches, P. T. Rye, S. K. Seetharaman, D. J. Rose, J. Zubieta, and M. Sponsler, "Intermetal coupling in [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)Fe(dppe)]<sub>2</sub>(μ-CH=CHCH=CH) and in their dicationic and monocationic mixed-valence forms", *Organometallics*, Vol. 22, p. 3485, 2003.