

온도변화에 의한 Diruthenium 착체에 가역적 PPh₃의 배위반응

정민철*

순천대학교 화학공학과
(mchung@sunchon.ac.kr*)Reversible Coordination of PPh₃ to Diruthenium Complexes in Variable Temperature

Minchul Chung*

Suncheon National University
(mchung@sunchon.ac.kr*)

1. 서론

금속을 갖는 공액계 유기금속금속고분자 착체의 합성에 관한 연구는 그들의 특이한 전기적, 전기화학적 그리고 광학 특성과 잠재적인 응용면을 가지고 있기에 최근에 많은 관심이 집중되고 있다. 예를들면 분자전자소자(molecular electronic device)에 있어서 사용 가능한 분자선(molecular wire), 분자 스위치, 발광재료, 태양전지의 재료로 사용될 수 있고, 또한 최근에 유기금속착체를 유기 박막 트랜지스터로 구동되는 인광발광소자의 인광색소인 발광층 재료, 유기발광소자의 재료 및 레이저의 매질로도 사용된다. 즉 양말단의 두 금속간의 전자이동에 의해 나타내는 물성 및 이를 가능하게 해주는 공액계 유기금속 분자선에 흥미를 유발하게 되었다.(그림 1).

유기금속 분자선은 앞서 기술한 바와 같이 π 공액계를 포함한 가교 배위자 부분과 양말단의 금속 fragment에 의해 구성되어 있다[23]. 이 중에서 전자이동을 원활하게 해주는 가교배위자인 π 공액계를 구성하는 원자에 필요한 조건은 s궤도와 혼성 내지 p궤도를 가지고 있는, 따라서 sp 혼성 내지 sp² 혼성한 원자에 의해서 구성된 것이 된다.



Figure 1. Scheme of organometallic compound as molecular wire.

가장 많이 사용되는 탄소원자에 한정하면, sp 혼성탄소에서는 아세틸렌(A)내지 cumulene골격(B)으로 형성된 것, sp² 혼성탄소로부터는 올레핀(C)내지 페닐렌(D)이 형성된 것, D의 헤테로 원소유도체로서는 대표적인 예로서 티오펜 골격(E) 등이 가교배위자 부분을 구성하는 기본골격이 된다. 본 논문에서는 Ru-vinyl linkage을 가지는 이핵 ruthenium 착체를 합성하고, 양말단의 금속 배위자에 결합된 PPh₃가 가역적으로 온도변화에 의해 결합 및 이탈이 이루어지는 과정에 대해서 설명하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 THF(tetrahydrofuran), Pentane, Ether, CH_2Cl_2 는 Alrich사로 부터 구입하여, 질소분위기 하에서 CaH_2 나 Na/K alloy하에서 증류정제하여 보관하여 사용하였다. RuCl_3 , PPh_3 , $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$, 와 $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ 는 Fluka와 Aldrich사에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 그리고 합성 반응은 아르곤 기체 하에서 쉬랭크 반응기를 사용하여 수행하였다. $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$ 은 Bruker AC-300/600(1H, 300/600 MHz)을 사용하였다. 여기서 합성된 착체 I, II, III 화합물은 문헌에 나와 있는 방법으로 제조하였으며, CV(Cyclic Voltammetry) 실험은 BAS CV-7 potentiostat 기기를 사용하여 측정하였다.

2.1 $\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 착체 I 합성

PPh_3 을 2-methoxyethanol에 고온에서 녹인 후 여기에 $\text{RuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 을 2-methoxyethanol 용액과 같이 넣고, 포름알데히드용액을 재빨리 넣고서 약 10분정도 환유시킨후 상온으로 냉각하면, 하얀색의 파우더가 생긴다. 이를 에탄올, 물, 에탄올, 헥산 순으로 세척하고 감압건조하여 얻는다.

IR(KBr, cm^{-1}), 2020, 1922(vs, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ_{H} , -13.5(Ru-H)

2.2 $\{\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\}_2-(\mu-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH})$ 착체 II 합성

쉬랭크 반응기에 착체 I(mg, mmol)을 CH_2Cl_2 ml에 넣고 상온에서 교반을 시킨다. 다른 반응기에는 $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ 를 THF 용액에 녹인후 천천히 n-Bu₄NF 용액(1 mmol in THF)을 천천히 떨어 뜨리면 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 가 생성되며, 다른 반응기와 cannula로 연결된 관을 따라 이 기체를 운반시키기 위해 아르곤 기체를 천천히 흘려보내면서 착체 I이 들어 있는 반응기내로 bubbling을 한시간 정도하면 회색의 착체는 천천히 노란갈색으로 변화하면서 착체 II가 생성된다. 반응후 용매를 진공하에서 제거하고, celite 여과, ether와 아세톤으로 세척한 후 진공하에서 건조시킨다.

IR(KBr, cm^{-1}), 1926(vs, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ_{H} , 6.94~7.73 (m, 62H: 4 PPh_3 , Ru-CH), 5.20(d, J(HH)=11.0Hz, β -CH-, 2H)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ_{H} , 38.3

2.3 $\{\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\}_2-(\mu-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH})$ 착체 III 합성

쉬랭크 반응기에 착체 I(200mg, 0.21 mmol)을 CH_2Cl_2 8 ml에 넣고 상온에서 교반 시킨 후 여기에 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{CH}$ (12mg, 0.095mmol)을 첨가하여 반응시키면, 반응 혼합물은 천천히 빨간색으로 변화한다. 반응후 용매를 진공하에서 부피를 약 1ml 정도로 줄이고, 여기에 ether를 천천히 떨어 뜨리면 침전물(122 mg, 수율, 85%)이 생성된다. 이를 ether 및 헥산으로 세척한 후 건조시킨다.

IR(KBr, cm^{-1}), 1924(vs, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ_{H} , 8.23 (dd, J(HH)=13.7 Hz; Ru-CH, 2H), 7.68 ~ 7.31 (m, 4 PPh_3 , 60H), 6.54(s, C_6H_4 , 4H), 5.54(d, J(HH)=13.7Hz, $-\text{HC}=\text{CH}-$, 2H)

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ_{H} , 29.0

2.4 온도변화에 따른 PPh_3 의 가역적 배위-이탈 과정에 대한 NMR 실험

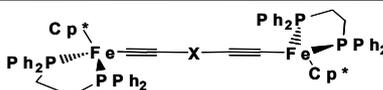
착체 II와 III을 CD_2Cl_2 용매에 녹인후 과량의 PPh_3 을 첨가한 후 온도를 상온에서 영하 70도로 점점 떨어뜨리면서 $^1\text{H-}/^{31}\text{P-NMR}$ 을 측정하였다. 착체 II는 온도변화에 따른

$^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -NMR의 peak 변화가 관찰되지 않았으나 착체 III의 경우 온도가 감소시키면 오렌지색의 착체가 노란색으로 변화하면서 $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -NMR의 피크가 변화됨을 알 수가 있었다.

3. 결과 및 토론

착체 II의 경우 bridge의 α 위치의 수소(Ru-CH)가 PPh_3 의 phenyl기와 중첩되어 ^1H -NMR에서 화학이동을 확인할 수가 없었으나, 적분값의 계산으로부터 저 자기장쪽으로 이동되어 있음을 알 수가 있었다. 그렇지만 착체 II의 α 위치의 수소(Ru-CH)는 8.23 ppm에서 보여주고, β -위치의 수소는 5.54 ppm에서 나타났다. 착체 II의 합성에 있어서는 과잉의 $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ 를 사용하였으며, 아세틸렌류의 폭발성 때문에 매우 조심스럽게 반응을 진행하였다. IR 분석을 통해 CO의 신축진동을 1926 cm^{-1} 에서 매우 날카로운 단일 피크를 관찰 할 수가 있었다. 착체 III에서의 CO의 신축진동은 1924 cm^{-1} 에서 관찰되었고, 착체 II, III사이에는 그다지 CO의 신축이동 변화는 보이지 않았다. 그리고 II와 III에 각각 과잉의 PPh_3 을 CD_2Cl_2 용매에 녹인 후 온도 변화에 따른 $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -NMR의 피크가 변화됨을 관찰하였으나, 착체 II의 경우에는 착체의 색이나 화학이동이 전혀 변화가 없었지만 착체 III의 경우에는 착체의 색이 노란색로 변화였고, 화학이동에서의 많은 화학 이동이 관찰되었다. 온도가 낮아짐에 따라서 α 위치의 수소는 8.23 ppm에 나뉘던 것이 Phenyl기에 중첩되어 보이지 않았고, β -위치의 수소는 5.54 ppm에서 6.0 ppm 쪽으로 이동하여 보여주었다. 그리고 ^{31}P -NMR에서는 29.0 ppm에서 보이던 peak가 40 ppm에서 sharp하게 나타났고, 25 ppm에서 broad하게 나타남을 알 수가 있었다.

Table 1. CV Data for Complexes II, III(0.1 M ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$)/THF, scan rate: 100 mV/s)

Compounds	E1(V)	E2(V)	DEo(V)	Kc	Ref
$[\text{Ru}] \text{---} \text{C}\equiv\text{C} \text{---} [\text{Ru}]$	0.03	0.34	0.31	1.76×10^5	This work
$[\text{Ru}] \text{---} \text{C}\equiv\text{C} \text{---} \text{Ph} \text{---} \text{C}\equiv\text{C} \text{---} [\text{Ru}]$	0.02	-	-	-	This work
C.f.)					
					
X = Nothing				1.6×10^{12}	Lapinte (1993)
				2.6×10^4	Lapinte (1995)
				5.8×10^5	Lapinte (2000)

따라서 착체 III은 온도 변화에 따라서 PPh_3 의 배위 여부에 따라서 32e 전자(5배위 화합물)와 36e 전자(6배위 화합물)로 가역적으로 변화함을 알 수가 있었다. 이는 bridge의 상온에서는 phenyl가 회전하면서 입체방해를 하여 PPh_3 가 배위되는 것을 방해하나 온도가 낮아짐에 따라 phenyl기의 회전이 늦어짐에 따라서 양말단의 Ru금속에 PPh_3 가 배위되기 때문으로 생각된다. 그리고 합성 착체를 CV 실험한 결과를 표 1에 나타내었다. 착체 II는 가역적인 산화환원과정을 보이나 착체 III는 비가역적인 산화반응만 보임을 알 수가 있었다. 또한 착체 II의 Kc 값이 1.76×10^5 으로 Class II/Class III사이의 혼성적인 값을 나타냄을 알 수가 있었다.

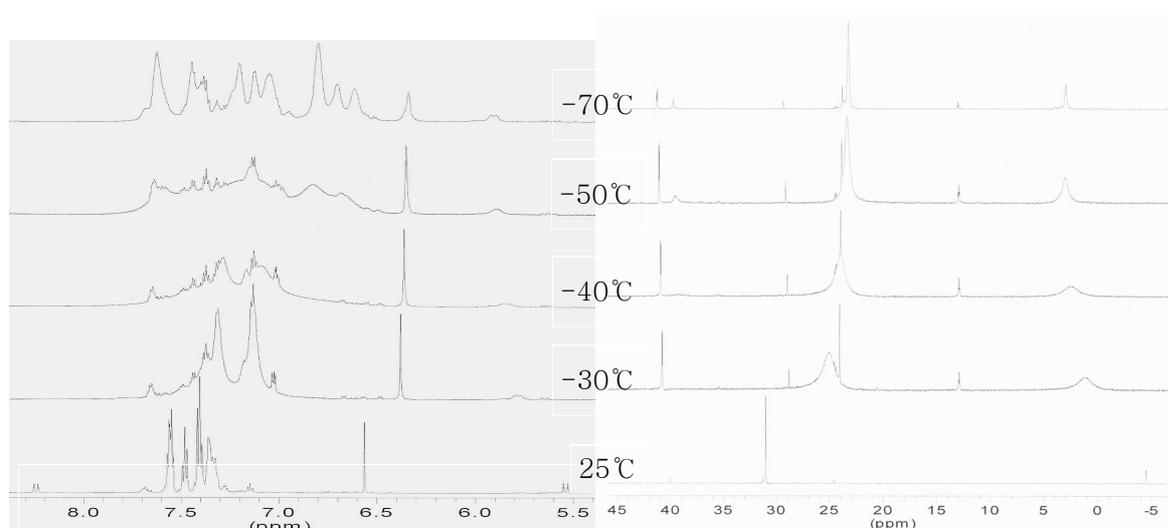


Figure 2. $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ -NMR Experiment of Complex II with Variable Temperature

4. 참고문헌

1. Metzger, R. M., *Unimolecular Electrical Rectifier*, Chem. Rev., 103, 3803(2003).
2. Robertson, N., McGowan, C. A., *A Comparison of Potentials Molecular Wires as Components for Molecular Electronics*, Chem. Soc. Rev., 32, 96(2003).
3. Brunshwig, B. S., Creutz, C., and Sutin, N., *Optical Transitions of Symmetrical Mixed-Valence Systems in the Class II-III Transition Regime*, Chem. Soc. Rev., Vol. 31, 168(2002).
4. Collier, C. P., Wong, E. W., Belohradsky, M., Raymo, F. M., Stoddart, J. F., Kuekes, P. J., Williams, R. S., and Heath, J. R., *Electrically configurable molecular-based logic gates*, Science, Vol. 285, 391(1999).
5. Nagamura, T., *Novel Materials and Device for Molecular Electronics and Photonics*, CMC, 287(2003).
6. 井口 洋夫, “*實驗化學講座 18 - 有機金屬 錯體*”, 丸善, 397(1990).
7. Coat, F., Paul, F., Lapinte, C., Toupet, L., Costuas, K., and Halet, J.-F., *Chemistry of the 1,3,5,7-octatetraynediyl Carbon Rod End-Capped by Two Electron-Rich ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ($\eta^2\text{-dppe}$)Fe Groups*, J. Organomet. Chem. Vol. 683, 368(2003).
8. Jia, G., Wu, W.F., Yeung, R. C. Y., Xia, H. P., *Dimeric and Polymeric Ruthenium Complexes with Ru-Vinyl Linkage*, J. Organomet. Chem., 539, 53(1997).
9. Xia, H.P., Yeung, R. C.Y., Jia, G., *Synthesis and Characterization of Bimetallic Ruthenium Complexes Bridges with C_4H_4 and $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ Ligands*, Organometallics, 17, 4762(1998).