

## OB\_Symp6

### 카보레인을 포함하는 코발트 반-샌드위치 화합물의 산화-환원 특성에 관한 연구

#### Study on the Redox Properties of Half-Sandwich Cobalt(III) Complexes Containing Carborane

이종목 · 김보영 · 원재홍 · 강상욱\*

이화여자대학교 화학과, \*고려대학교 자연대 화학과

본 연구에서는, 사이클로 펜타다인 (Cp) 혹은 펜타메틸 사이클로 펜타다인 (Cp\*) 그리고 카보레인 (carborane)과 코발트(III)의 반-샌드위치 화합물에 대한 산화-환원 특성을 순환 전압-전류법 (CV)을 사용하여 규명하고자 하였다.

사용한 화합물은  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Co}(1,2\text{-S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-S,S}')(\text{L})][\text{L} = \text{none (1), CNBu}^f$  (2a),  $\text{PMe}_3$  (2b),  $\text{PEt}_3$  (2c),  $\text{PPh}_2$  (2d),  $\eta^1\text{-CH}_2\text{SiMe}_3\text{-S}$  (3a),  $\eta^1\text{-HC=CPh-S}$  (3b),  $\eta^1\text{-(COOMe)C=C(COOMe)-S}$  (3c)] 및  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}(1,2\text{-S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-S,S}')(\text{L})]$  [L = none (4),  $\text{CNBu}^f$  (5a),  $\text{PEt}_3$  (5b),  $\eta^1\text{-CH}_2\text{SiMe}_3\text{-S}$  (6a),  $\eta^1\text{-HC=CPh-S}$  (6b)] 그리고  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Co}]_2(1,2\text{-S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-S,S}')$  (7),

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{M}(1,2\text{-S}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-S,S}')] [\text{M} = \text{Rh (8a), Ir (8b)]$  등 이었다. 화합물 1, 4, 8a, 8b의 CV로부터 산화-환원 부위를 예측할 수 있었고 16-전자 화합물의 산화-환원 특성을 유추하였다. 화합물 4, 5a, 5b, 6a의 CV 변화로부터 16-전자 화합물과 18-전자 화합물의 산화-환원 특성의 변화를 감지할 수 있었다. 즉, 16-전자 화합물에서는 가역적인 0/-1 환원파를 보였으나, 0/+1 산화파의 가역성은 18-전자 화합물에 비하여 감소하였다. 18-전자 화합물에서는 반대로 0/-1 환원파의 가역성이 크게 감소하였고, 0/+1 산화파의 가역성이 증가하였다. 또한 화합물 4와 7의 CV로부터 금속-금속 결합의 전기화학적 감지에 대한 가능성을 파악하였다. 화합물 1, 2a, 2b, 2c, 2d의 전압주사속도에 의존하는 CV로부터, 0/+1 상태의 산화과정에서 야기되는 리간드의 이탈/재결합 과정을 관찰할 수 있었고, 이는 리간드의 크기와 매우 관련이 있음을 간단한 전기화학 실험으로써 밝혀내었다. 그러나, 0/-1 상태의 환원과정에서 야기되는 리간드의 이탈/재결합 과정에서는 리간드의 크기뿐만아니라 리간드의 전자주개로서의 성질도 관여함을 관찰하였다. 본 연구는, 화합물 1과 4의 리간드 변화에 따른 산화-환원 특성의 변화를 체계적으로 살펴봄으로써 유기금속 화합물의 산화-환원 특성을 규명하고자 하였다.

이 연구는 한국과학재단 (R01-2000-00050)과 한국학술진흥재단 (KRF-2000-DPO241)의 지원에 의하여 수행되었으며, 일부 학생에 대한 BK21 지원에 의하여 수행되었다.