

이가철 거대고리 리간드의 착화합물과 산소 분자간의 반응:
이가철 거대고리 리간드 착화합물의 산화성 탈수소
반응에 의한 새로운 불포화 고리계의 합성

白明鉉 · 姜信杰 · 禹奎煥
서울대학교 사대 화학교육과
(1984. 2. 6 접수)

Reaction of the Fe(II) Macrocyclic Complexes with Dioxygen:
Preparation of New Unsaturated Ring Systems by Oxidative
Dehydrogenation Reactions of Fe(II) Macrocyclic Ligands

Myunghyun Paik Suh, Shin-Geol Kang and Kyu Whan Woo

Department of Chemistry Education, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received February 6, 1984)

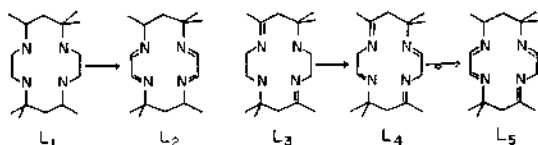
요 약. 완전히 포화된 거대고리 리간드의 Fe(II) 착화합물 $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 과 $[\text{[14]aneN}_4 : 1, 4, 8, 11\text{-tetraazacyclotetradecane}]$ 산소분자간의 반응을 아세토니트릴 용액중에서 연구하였다. $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 는 산소와 쉽게 반응하여 낮은 스핀 Fe(III) 착화합물 $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{3+}$ 을 생성하고 이는 다시 산화성 탈수소 반응에 의해 낮은 스핀 Fe(II) 착화합물 $[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 을 형성한다. $[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 의 리간드는 불포화도가 매우 높고 이중결합이 켜진 구조를 띠고 있다. 또한 반응의 중간체로서 $[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 및 $[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{3+}$ 도 분리되었다. 이 반응과 관련된 Fe(II) 착화합물들은 일산화탄소와 반응하여 $[\text{FeL}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})]^{2+}$ (L=거대고리 리간드) 형태의 착화합물을 이룬다. $[\text{FeL}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})]^{2+}$ 의 ν_{CO} 값과 $[\text{FeL}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 의 Fe(II)→Fe(III)의 전기화학적 산화포텐셜 및 산소에 대한 정성적인 안정성은 거대고리 리간드의 불포화도가 높아질수록 증가한다.

ABSTRACT. Reaction of the Fe(II) complex of a fully saturated tetradentate macrocyclic ligand $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, where [14]aneN₄ represents 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane, with O₂ has been investigated in acetonitrile solutions. $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ reacts with oxygen to yield low spin Fe(III) species, $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{3+}$, which undergoes metal ion assisted oxidative dehydrogenation of the macrocyclic ligand to produce low spin Fe(II) complex, $[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$. The macrocyclic ligand in $[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ is highly unsaturated and its double bonds are conjugated. $[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ and $[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{3+}$ are isolated as the intermediates of the reaction. The Fe(II) complexes involved in this oxidative dehydrogenation reaction react with carbon monoxide to give respective carbon monoxide derivatives, $[\text{FeL}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})]^{2+}$ (where L=macrocyclic ligand). The values of ν_{CO} of $[\text{FeL}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})]^{2+}$, and the electrochemical oxidation potentials of Fe(II)→Fe(III) and the qualitative stability toward air-oxidation for $[\text{FeL}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ increase as the degree of unsaturation of the macrocyclic ligands increases.

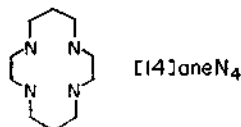
1. 서 론

이가철(Fe(II))의 착화합물은, 리간드의 종류에 따라서 산소에 대해 안정한 것도 있고, 또는 산소와 반응하여 새로운 화합물을 생성하기도 한다. 산소와 반응하는 경우 (i) oxo-bridged 착화합물을 형성하거나¹(ii) 가역적 산소 adduct의 형성^{2,3} 또는 (iii) 리간드의 불포화도를 증가시키는 산화성탈수소 반응^{4~7}을 일으킴이 보고된 바 있다.

질소 거대고리 리간드 L₁과 L₃의 낮은 스핀 배위 Fe(II) 착화합물 [FeL₁(CH₃CN)₂]²⁺와 [FeL₃(CH₃CN)₂]²⁺는 실온에서 대기중의 산소와 반응하여 산화성 탈수소 반응을 일으킴으로써 각각 L₂ 및 L₄와 같은 리간드 구조의 화합물 [FeL₂(CH₃CN)₂]²⁺와 [FeL₄(CH₃CN)₂]²⁺를 생성한다^{5,6}. 그리고 L₄ 구조의 Fe(II) 착화합물은 α-diimine 기를 갖는 L₅ 구조의 화합물로 tautomerize 함이 발견되었다⁷. 그리고 이와같은 산화성 탈수소 반응은 Fe(III) 착화합물이 중간체로서 개입됨이 가정되어 왔다. 최근에는 L₁이 배워된 Ru(III) 착화합물 [RuL₁Cl₂]⁺도 역시 산소와 반응하여 L₂ 구조의 Ru(III) 착화합물을 생성함이 보고된 바 있다⁸.



그러나 거대고리 리간드 1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane ([14]aneN₄)의 Ru(III) 착화합물 [Ru([14]aneN₄)Cl₂]⁺은 대기중의 산소에 대해 안정하다고 한다⁹. 반면 [14]aneN₄ 리간드의 Co(II) 착화합물은 산소분자와 반응하여 μ-peroxo 화합물을 형성하며¹⁰ Fe(II) 착화합물 [Fe([14]aneN₄)(CH₃CN)₂]²⁺는 공기에 대해 민감하다는 사실이 알려져 있다^{9,17}.



그러므로 본 연구에서는 아직까지 수행된 바

없는 [14]aneN₄ 리간드의 Fe(II) 착화합물과 산소와의 반응에 대해서 체계적인 연구를 수행하였다. 그 결과, 이 화합물은 아세토니트릴 용액 중에서 산소와 단계적으로 반응하여 리간드의 불포화도가 높은 새로운 Fe(II) 착화합물을 생성함을 발견하였다. 또한 이의 중간체들을 분리함으로써 가능한 반응 메커니즘을 제시하였다.

2. 실험

시약및 기기

합성에 사용된 대부분의 시약은 일급 또는 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 아세토니트릴(CH₃CN)은 정제해서 사용했다. 질소는 시중에서 구입하여 이가 크롬용액과 진한 황산에 통과시켜서 잔여 산소 및 수분을 제거한 후 사용하였다. 일산화탄소 가스는 Gilland와 Blanchard 방법으로¹⁰ 발생시켜 사용하였다. 전자흡수 스펙트럼은 Varian Tectron 635 D UV-VIS Spectrophotometer 또는 Beckman Spectrophotometer UV 5270으로 측정하였다. 적외선 스펙트럼은 Nujol mull 또는 KBr pellet 시료를 만들어 Perkin-Elmer 283 Spectrophotometer 로 측정하였다. 핵자기 공명 스펙트럼은 JEOL FX-270Q 270 MHz NMR Spectrometer 로 측정하였다. 전기전도도는 Industrial Instruments Model RC-216 B₂ conductivity bridge에 의해 cell constant 가 0.1인 cell 을 이용해서 측정하였다. 원소분석은 미국 Tennessee 주 소재 Galbraith 실험실에 의뢰하였다. 자기모멘트는 Faraday balance 로 측정하였으며 HgCo(NCS)₄를 calibrant 로 사용하였다. 전기화학적 측정은 Beckman Electroscan 30 Electroanalytical System 을 이용하여 측정하였다. 기준 전극은 Ag/AgCl 전극이며 활동전극은 백금판이고 보조전극은 백금코일을 사용하였다. 아세토니트릴 용매는 정제한후 질소를 통과시켜서 산소를 제거시켰다. 측정은 0.1M (n-Bu)₄NClO₄의 아세토니트릴 용액중에서 행하였다.

합성

[14]aneN₄. 참고문헌대로 합성하였다¹¹.

[Fe([14]aneN₄)(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·I. 이미 발

표된 바와 같이^{9,17} 합성할 수도 있으나 본 연구에서는 다음과 같이 합성하였다. 합성하여 정제한 triethylorthoformate¹² (5ml)와 아세트니트릴 (10ml)과의 혼합용액에 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4g)을 녹인 후 질소 기류하에서 50~60°C로 3시간 정도 가열한다. 연한 노랑색의 액체가 얻어지면 여기에 [14]aneN₄ 리간드(2g)를 최소량의 메탄올에 녹여서 가한다. 용액을 냉각시키면 보라색 결정이 형성된다. 이 결정을 질소 기류하에서 여과하고, 아세트니트릴과 에틸에테르의 혼합액으로 세척한 후 질소 기류하에서 건조시킨다. 이 화합물의 확인 및 순도 결정은 IR, UV-VIS 스펙트럼을 참고문헌의 것과 비교함으로써 하였다.

$[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$, II. I(1g)을 20ml의 아세트니트릴에 녹인 후 HClO_4 몇 방울을 가해준다. 공기중에서 수분간 저어주면 용해도가 낮은 노랑색 결정이 석출된다. 이 결정을 여과하고 소량의 아세트니트릴로 세척한 후 감압 건조시킨다.

$[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$, III. II (0.5g)을 아세트니트릴 소량 (5~10ml)에 가한 후 50°C 정도로 가열한다. 질소 기류하에서 triethylamine 소량 (3~4방울)을 가하고 저어주면 II가 녹아들어가면서 적색의 용액이 형성된다. 이 용액을 원심분리하여 녹지 않은 물질을 제거한 후 냉각시키면서 소량의 에틸에테르를 가해준다. 붉은색 침전이 생성되면 여과하고 아세트니트릴과 에틸에테르(1:1)의 혼합액으로 세척한 후 감압 건조시킨다.

$[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$, IV. III 소량을 아세트니트릴에 섞고 HClO_4 몇 방울을 가한 후 공기중에서 저어주면 곧 노랑색 침전이 형성된다. 여과하고 1:1의 아세트니트릴과 에틸에테르의 혼합액으로 세척한 후 감압 건조시킨다.

$[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$, V. II(1g) 또는 IV(1g)을 아세트니트릴 (20ml)에 섞은 후 한두방울의 물을 첨가하고 공기중에서 48시간 이상 저어준다. 진한 보라색의 용액이 형성되며 이 용액으로부터 진한 초록색의 침전

이 석출된다. 이 초록색의 침전을 여과하고 아세트니트릴과 에틸에테르(1:1)의 혼합액으로 세척한 후 감압 건조시킨다. 단 II로부터 합성했을 경우에는 간혹 미량의 rust가 불순물로 생성되어 NMR 측정에 방해가 될 때가 있다. 그러나 이 화합물은 아세트니트릴에 잘 용해되지 않으므로 재결정이 어렵다. 따라서 다음과 같은 방법으로 PF_6^- 염을 만들어 정제한다.

$[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{PF}_6)_2$, VI. 초록색의 V(1g) 침전을 아세트니트릴 (15ml)에 섞고 과량의 NH_4PF_6 (0.7g)을 가해준다. 착화합물이 녹으면서 NH_4ClO_4 의 흰 침전이 생성된다. 이 흰 침전을 여과한 후 여과액을 원심분리하여 잔여 흰 침전 및 V에 섞여있던 미량의 산화철을 제거시킨다. 맑은용액을 따라서 물을 방울방울 가하여 용액이 흐려지기 시작하면 냉장고에 넣어둔다. 생성된 초록색의 결정을 여과하고 1:1의 아세트니트릴과 물의 혼합액으로 세척한 후 공기중에서 건조시킨다.

$[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})](\text{ClO}_4)_2$, VII. III 소량을 아세트니트릴 최소량에 포화시킨 후 원심분리하여 불용성 물질을 제거한 다음 CO 가스를 3시간 가량 통과시켜 주변 노랑색의 침전이 생성된다. 이때 소량의 에틸에테르를 가해주면 더 많은 노랑색 침전이 석출된다. 침전물을 여과한 후 1:1의 아세트니트릴과 에틸에테르혼합액 및 에틸에테르로 각각 세척한 후 건조시킨다. 고체생성물은 CO 가스로 채운 용기에 보관한다.

$[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})](\text{PF}_6)_2$, VIII. VI를 최소량의 CH_3NO_2 에 녹인 후 CO 가스를 통과시켜준다. 반응이 진행됨에 따라 초록색 용액이 보라색으로 서서히 변한다. 약 4시간 가량 반응시킨 후 과량의 에틸에테르를 첨가하여 보라색 침전을 얻는다. 여과한 후 1:1의 CH_3NO_2 와 에틸에테르의 혼합액 및 에틸에테르로 각각 세척하고 CO 가스로 건조시킨다. 보라색 침전은 CO 가스로 채운 용기에 보관한다.

3. 결 과

각 화합물들의 성질

$[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$. 이 화합물의 물리적 분광학적 성질은 이미 자세히 보고된 바 있다¹⁷. 완전히 포화된 거대고리 리간드를 가진 낮은 스핀 d^6 전자구조의 이 화합물은 고체상에서는 공기에 대해 비교적 안정하나 용액상에서는 공기에 극히 민감하다. 그리하여 이 화합물의 아세토니트릴 용액은 몇 방울의 HClO_4 및 수분의 존재하에 대기중의 산소와 쉽게 반응하여 Fe(III)의 착화합물인 $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$ 를 거쳐, 불포화도가 높은 리간드의 Fe(II) 착화합물, $[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ 를 생성한다. 이때 산(HClO_4)은 화합물의 산화속도를 증가시키는 것으로 보인다. 그리고 이의 단계적인 중간체로써 다음의 여러 화합물들이 분리, 확인되었다.

$[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$. 이 Fe(III) 착화합물은 고체상에서 공기중에 비교적 안정하나 수분 또는 염기성 물질이 존재하면 아세토니트릴 용액에서 산화성 탈수소 반응을 일으킨다. 즉 이 화합물의 아세토니트릴 용액은 트리에틸아민 소량을 가하면 분자내에서 산화 환원 반응이 일어나 금속이 Fe(II)로 환원되면서 리간드에 산화가 일어나 $[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 를 형성하며, 수분 존재하에 공기중에서 오랫동안 저어주면 $[\text{Fe}(\text{[14]tetraene})(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 를 형성한다. 적외선 스펙트럼 (Fig. 1)은 3190cm^{-1} 에서 N-H 신축진동이, 2280 및 2300cm^{-1} 에서 Fe(III)에 배워진 CH_3CN 의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 신축진동이 나타난다 (Table. 2). 아세토니트릴 용액중에서의 물 전도도는 $300\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{M}^{-1}(\text{Fe(II)})=8.90\times 10^{-4}\text{M}$, 20°C)으로 1:3 이온성 화합물임이 확인되었다²⁰. 원소분석결과는 Table 1에, 그리고 전자흡수스펙트럼은 Table 3에 요약하였다. 이

Fe(III) 착화합물의 자기모멘트는 $\mu_{\text{eff}}^{298}=2.31$ B.M.으로써 낮은 스핀 d^5 전자구조를 갖는다. 이 화합물은 무수 메탄올 용액중에서 무한히 안정하며 따라서 Fe^{III}(TIM) 착화합물 (TIM: 2, 3, 9, 10-tetramethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradeca-1, 3, 8, 10-tetraene)의 경우와는¹³ 달리 빛 촉매에 의해 메탄올을 포름알데히드로 산화시키지 않는다. 즉 $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{3+}$ 를 섞은 메탄올 용액을 시현관에 넣고 고무마개를 하여 수개월동안 햇빛을 쬐여주어도 포름알데히드의 발생은 관찰되지 않았다.

$[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$. 질소기류하에서 $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$ 의 아세토니트릴 용액에 트리에틸아민 (Et_3N)을 가해 주면 Fe(III)가 Fe(II)로 환원되면서 리간드에 탈수소화반응이 일어난다. PF_6^- 염의 적외선 스펙트럼에 의하면 3250cm^{-1} 에 N-H 신축진동이, 그리고 1665cm^{-1} 에 $\text{C}=\text{N}$ 이중결합의 신축진동이 새롭게 나타난다. 배워진 아세토니트릴의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 신축진동은 2260cm^{-1} 에서 약하게 나타난다. 리간드의 구조는 nmr로서 확인하고자 하였으나 리간드의 높은 대칭성 및 적당한 용매에 대한 화합물의 불용성으로 인하여 불가능하였다. 질소기류하에서 이 화합물의 아세토니트릴 용액은 Laporte forbidden low spin d^6 Fe(II) 착화합물의 전자흡수 스펙트럼 (Table 3)을 나타낸다. 그러나 공기중에서는 540nm 에서의 흡수세기가 증가하여 매우 진한 자주색을 나타낸다. 즉 Fe(II) α -diimine 작용기로 tautomerize 함이 관찰되었다. 서로 분리되어 있는 imine 결합이 α -diimine으로 tautomerize 함은 $[\text{FeL}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 의 경우에서도 발견된 바 있다⁷. 이 사실 및 이 화합물의 일산화탄소 유도체의 ν_{CO} 값과 전기화학데이터를 유사한 계의 값과^{7,16} 비교함으로써

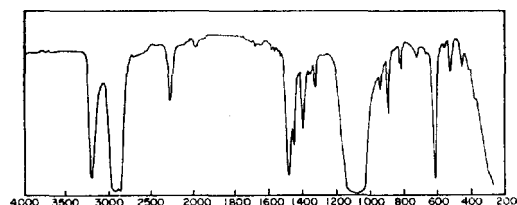


Fig. 1. $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3$ (Nujol mull).

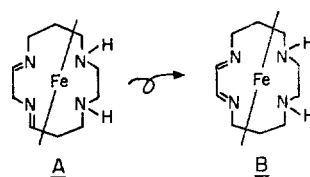


Table 1. 착화합물들의 원소 분석 데이터

화 합 물	이 른 치			측 정 치		
	C	H	N	C	H	N
[Fe((14)aneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂ ⁹	31.30	5.63	15.65	31.69	5.96	15.22
[Fe((14)aneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₃	26.41	4.75	13.20	26.45	4.70	13.19
[Fe((14)tetraeneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂	31.78	4.19	15.89	31.99	4.31	15.78
[Fe((14)tetraeneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂	27.11	3.58	13.55	25.95	3.49	13.14

Table 2. 적외선 스펙트럼 데이터

화 합 물	ν_{N-H}	$\nu_{C=N}$ or $\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}(cm^{-1})$
[Fe((14)aneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂	3260		2264
[Fe((14)aneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₃	3190		2280, 2300
[Fe((14)dieneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂	3250	1665	2260
[Fe((14)dieneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₃	3210	1660	2280, 2300
[Fe((14)tetraeneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂	3230	1670, 1620, 1560	2280, 2320

Table 3. 전자흡수 스펙트럼 데이터

화 합 물	용 매	$\nu_{max}, nm(\epsilon)$
[Fe((14)aneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂ ¹⁷	CH ₃ CN	368(140), 540(65)
[Fe((14)aneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₃	CH ₃ CN	372(340), 417sh. (204)
[Fe((14)dieneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂	CH ₃ CN	336(1220), 360sh. (500), 540(121)
[Fe((14)dieneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₃	CH ₃ CN	235(5800), 367(391), 415sh. (215)
[Fe((14)tetraeneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](PF ₆) ₂	CH ₃ CN	233(11800), 345(7500), 875(8810)

Table 4. Fe(II)착화합물 일산화탄소 유도체의 CO 신축진동수

화 합 물	$\nu_{CO}(cm^{-1})$
[Fe((14)aneN ₄)(CH ₃ CN)(CO)](ClO ₄) ₂	1965
[Fe((14)dieneN ₄)(CH ₃ CN)(CO)](ClO ₄) ₂	1970
[Fe((14)tetraeneN ₄)(CH ₃ CN)(CO)](PF ₆) ₂	2010
[Fe(L ₃)(CH ₃ CN)(CO)](ClO ₄) ₂	1974

(Table 4 및 5) 화합물의 구조를 위의 A 구조로 추정하였다. 전기화학적 산화 환원 포텐셜과 ν_{CO} 값이 거대고리리간드의 구조와 정량적인 관계가 있음은 이미 알려져 있는 사실이다^{16,18}.

[Fe((14)dieneN₄)(CH₃CN)₂](ClO₄)₃. 이 화합물의 적외선 스펙트럼은 3210cm⁻¹에서 N-H 신축진동을, 그리고 1660 cm⁻¹에서 C=N 신축진동을 나타낸다. 배위된 아세토니트릴의 C≡N 신

축진동은 2280과 2300 cm⁻¹에서 강하게 나타난다. 전자흡수 스펙트럼(Table 3)은 [Fe((14)aneN₄)(CH₃CN)₂](ClO₄)₃의 것과 유사하며 따라서 이와 마찬가지로 낮은 스핀 d⁵의 전자구조를 갖음을 알 수 있다. 거대고리 리간드에 친유성이 되어 있지 않은 이중결합의 존재유무는 리간드장 세기에 큰 영향을 주지 않아 비슷한 위치에서 흡수띠가 나타난다. 즉 Table 3에서 보는 바와 같이 [Fe((14)aneN₄)(CH₃CN)₂]²⁺와 [Fe((14)dieneN₄)(CH₃CN)₂]²⁺의 스펙트럼이 유사하고 [Fe((14)aneN₄)(CH₃CN)₂]³⁺와 [Fe((14)dieneN₄)(CH₃CN)₂]³⁺의 스펙트럼이 유사하다. 이 화합물의 아세토니트릴 용액에 소량의 물을 첨가하고 공기중에서 저어주면 초록색의 [Fe((14)tetraeneN₄)(CH₃CN)₂]²⁺가 형성된다.

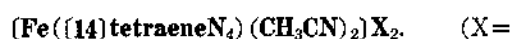


Table 5. Cyclicvoltammetry data^a

화합물	FeL ²⁺ →FeL ³⁺	FeL ²⁺ →FeL ⁺	FeL ⁺ →FeL ⁰
[Fe((14)aneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂	+0.54	<-0.2	
[Fe((14)dieneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂	+0.78	<-1.8	
[Fe((14)tetraeneN ₄)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂	+0.83	-0.43	-0.72
[Fe(L ₁)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂ ¹⁶	+0.68		
[Fe(L ₃)(CH ₃ CN) ₂](ClO ₄) ₂ ¹⁶	+0.74		

^a 기준전극: Ag/AgCl 전극, 용매: 0.1N (n-Bu)₄NClO₄ 아세토니트릴용액.

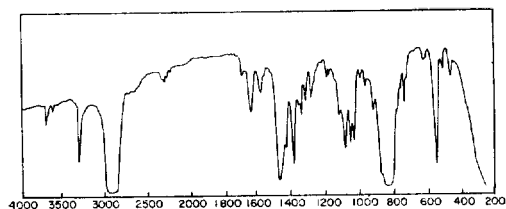


Fig. 2. [Fe((14)tetraeneN₄)(CH₃CN)₂](PF₆)₂의 적외선 스펙트럼 (Nujol mull).

ClO₄ or PF₆). 이 화합물은 고체상태에서나 아세토니트릴 용액 상태에서 산소에 대해 매우 안정하다. 또한 이 화합물의 아세토니트릴 용액에 소량의 HClO₄를 가한후 공기중에서 수일간 저어줘도 Fe(III) 화합물로 산화되지 않았다.

[Fe((14)tetraeneN₄)(CH₃CN)₂](PF₆)₂의 아세토니트릴 용액의 전기전도도는 238 Ω⁻¹cm⁻²M⁻¹ (Fe(II)=7.05×10⁻⁴M, 20°C)로써 1:2 전해질임을 나타낸다. 원소분석 결과는 Table 1에 실었다. 이들 결과에 의하면 이 화합물은 Fe(II)의 화합물으로써 리간드에 4개의 이중결합을 포함하고 있다. 적외선 스펙트럼에는 3230 cm⁻¹에서 N-H의 신축진동이 여전히 나타나며 C=C 및 C=N에 해당하는 이중결합의 신축진동이 1670, 1620, 1560 cm⁻¹에 나타난다 (Fig. 2). 배워된 아세토니트릴의 C≡N 신축진동은 2280과 2320 cm⁻¹에서 약하게 나타난다. 전자흡수 스펙트럼 (Table 3)은 875 nm에서 Fe(II)와 리간드 사이에 강한 전하이동 스펙트럼을 나타낸다. 이러한 Fe(II)와 거대고리 리간드간의 전하이동은 리간드의 키크제이션이 좋음을 의미한다. 또한 Fe(II)→α-diimine의 전하이동띠인 540 nm 근처에서의 흡수보다 더 낮은 에너지에서의 전하이

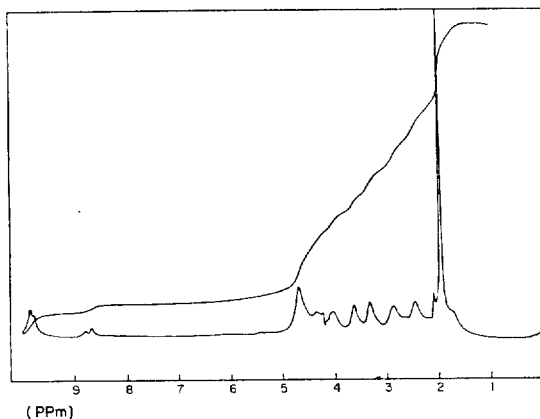
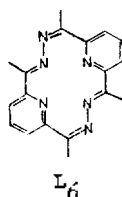


Fig. 3. [Fe((14)tetraeneN₄)(CH₃CN)₂](PF₆)₂의 ¹H nmr spectrum (270 MHz). 용매: CD₃CN.

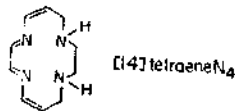
동이 나타남은 α-diimine 보다 더욱 키크제이션이 좋은 계가 존재함을 암시한다. 예를들면 다음과 같은 리간드 L₆의 Fe(II) 착화합물 [FeL₆(CH₃CN)₂]²⁺의 전하이동띠는 770 nm (ε=1876) 및 705 nm (ε=1517)에 나타난다²¹.



¹H nmr 스펙트럼은 Fig. 3과 같다. 이 스펙트럼의 완전한 해석은 리간드의 높은 대칭성으로 인하여 불가능하였다. 그러나 δ 9.78 ppm에서의 피크는 순수한 α-diimine의 C-H 피크가 δ 8.7~δ 9.0 ppm에 나타남에 비해 더 낮은 장에 나타남으로써 이 화합물의 리간드가 순수한 α-diimine 보다 더 비편재되어 있음을 의미한다. 즉

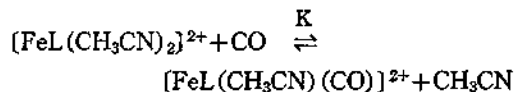
α -diimine 이웃에 이중 결합이 존재함으로써 이에 의한 inductive effect 를 받아 더 낮은장으로 이동했다고 볼 수 있다.

그러므로 전자흡수 스펙트럼, ^1H nmr, 그리고 이 화합물이 $[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 의 중간 단계를 거치며 이 중간체는 α -diimine 작용기를 포함하는 리간드로 tautomerize 한다는 사실은 이 화합물의 리간드가 다음과 같은 구조일것임을 암시한다. 이 화합물의 자세한 구조를 현재 X-ray 결정구조에 의해 밝히고 있는 중이다.



일산화탄소의 유도체들

$[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 와 $[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 는 아세토니트릴 용액에서 1기압 정도의 일산화탄소를 통과시켜 주면 Fe(II)의 축위치(axial site) 하나에 일산화탄소가 배위되어 $[\text{FeL}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})]^{2+}$ 형태의 일산화탄소 유도체를 형성한다. $[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 는 아세토니트릴 용액에서는 일산화탄소와 반응하지 않으나 CH_3NO_2 용액에서는 일산화탄소 유도체를 형성한다. 이들 화합물과 일산화탄소간의 반응은 가역반응으로서 일산화탄소 유도체에 아세토니트릴을 가하면 $[\text{FeL}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 와 평형을 이루게 된다. 즉



그러므로 $[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 가 아세토니트릴 용액중에서 일산화탄소와 반응하지 않는다는 사실은 위 평형반응에서 극히 작은 평형상수를 가졌음을 뜻한다. 일반적으로 거대고리 리간드의 5-membered ring에 α -diimine 기를 포함하고 있거나 리간드의 π -켄쥬계이션이 좋은 경우 $[\text{FeL}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 의 일산화탄소에 대한 친화력이 작음이 알려져 있다¹⁸.

그리고 $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})]^{2+}$ 의 아

세토니트릴 용액은 1기압의 CO하에 비교적 안정한 반면 $[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})]^{2+}$ 는 불안정하고, $[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CO})]^{2+}$ 는 극히 불안정하여 아세토니트릴 용액에서는 물론 고체상태에서도 쉽게 일산화탄소를 잃는다. 각 화합물의 CO 신축 진동수는 Table 4와 같다. 이에 의하면 평면 거대고리 리간드의 불포화도가 증가함에 따라 ν_{CO} 값도 증가함을 볼 수 있다.

화합물들의 전기화학

Cyclicvoltammetry에 의한 $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 및 $[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 의 0.1N (*n*-Bu)₄NClO₄ 아세토니트릴 용액중에서의 전기화학 데이터는 Fig. 4에 도시하였으며 Table 5.에 그 결과를 요약하였다. 이 데이터에 의하면 Fe(II)→Fe(III)로의 산화는 리간드가 [14]aneN₄에서 [14]dieneN₄, [14]tetraeneN₄로 불포화도가 증가할수록 어려워진다. 즉 불포화도가 높은 $[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ 의 경우 산화는 가장 어

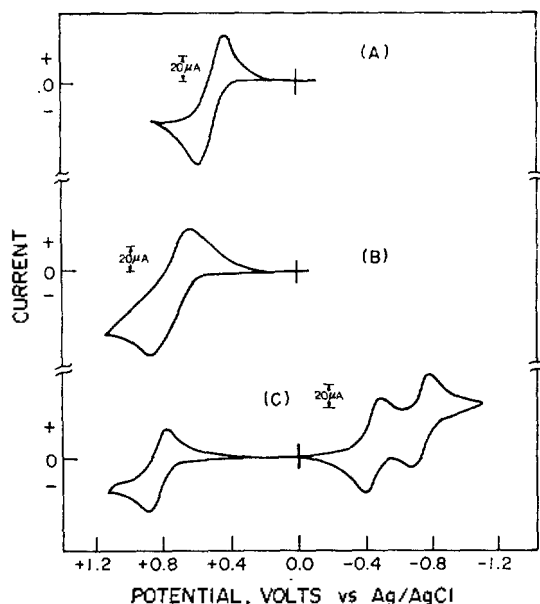
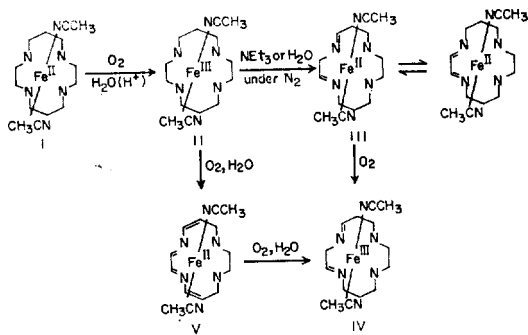


Fig. 4. Fe(II) 착화합물의 cyclic voltammogram (20 mV/sec), 용매: 0.1M(*n*-Bu)₄NClO₄ acetonitrile. (A) $[\text{Fe}(\text{[14]aneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$. (B) $[\text{Fe}(\text{[14]dieneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($2.63 \times 10^{-3}M$). (C) $[\text{Fe}(\text{[14]tetraeneN}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($1.39 \times 10^{-3}M$).

렵고 반면 환원은 가장 쉽다. 즉 철이온의 전자 밀도는 리간드의 불포화도 및 이중결합의 전자 기여성이 증가할수록 감소함을 의미한다.

4. 논 의

완전히 포화된 거대고리를 포함한 Fe(II) 착화합물 [Fe((14)aneN₄)(CH₃CN)₂]²⁺는 공기중의 산소와 반응하여 리간드의 불포화도가 높은 Fe(II) 착화합물 [Fe((14)tetraeneN₄)(CH₃CN)₂]²⁺를 형성하며 이에 이르는 중간단계는 Scheme 1에 도시한 바와 같다.

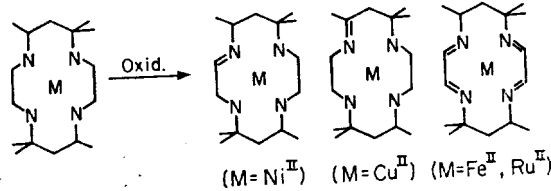


Scheme 1

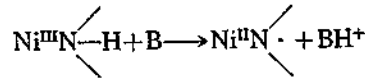
즉 낮은 스핀 d⁶의 Fe(II) 착화합물 [Fe((14)aneN₄)(CH₃CN)₂]²⁺가 산소와 반응하면 금속이 우선 산화를 받아 낮은 스핀 d⁵의 Fe(III) 착화합물인 [Fe((14)aneN₄)(CH₃CN)₂]³⁺가 형성되며 이는 분자내 산화환원 반응에 의해 금속이 다시 환원되면서 리간드에 산화가 일어난다. 이 과정이 반복되어 마침내는 리간드의 불포화도가 매우 높은 낮은 스핀 d⁶의 Fe(II) 착화합물 V가 생성된다. 이러한 과정은 낮은 스핀 d⁵의 리간드장 안정화에너지 보다 낮은 스핀 d⁶의 리간드장 안정화에너지가 높기 때문에 일단 산소에 의해 산화된 Fe(III) 착화합물이 Fe(II) 착화합물로 되돌아가려는 경향이 있기 때문으로 설명될 수 있다.

이와같은 질소 거대고리 리간드 착화합물의 산화성 탈수소 반응은 몇몇의 Fe(II), Ni(II), Cu(II) 및 Ru(II) 등에 대해 발견된 바 있다. 그러나 8족의 금속 착화합물을 제외하고는 이 반응을 위해서는 상당히 강한 조건이 필요하며

리간드에 배워된 금속이온에 따라서 반응 생성물의 형태도 다름이 보고된 바 있다^{5,6,8,14,16} 예를 들면,



니켈(II) 거대고리 리간드 L₁ 착화합물의 산화성 탈수소 반응의 경우 NaOCl 등으로 산화 생성된 Ni(III) 착화합물은 염기성 용매중에서 다음과 같이 radical 형성 과정을 거쳐 리간드에 불포화도가 증가된 Ni(II) 착화합물로 바뀐다^{6,15}.



본 연구에서도 [Fe((14)aneN₄)(CH₃CN)₂]³⁺가 [Fe((14)dieneN₄)(CH₃CN)₂]²⁺로 그리고 [Fe((14)dieneN₄)(CH₃CN)₂]³⁺가 [Fe((14)tetraeneN₄)(CH₃CN)₂]²⁺로 변화되는 과정에 radical의 개입 가능성을 배제할수는 없을것이다.

지금까지 보고된 Fe(II) 거대고리 착화합물의 산화성 탈수소 반응들 (L₁ 및 L₃)에 있어서는 최종 생성물이 모두 5-membered ring에 α-diimine 기를 포함하고 있으며 또한 전기화학적으로도 Fe(II)(α-diimine)은 다른 형태보다 안정하다고 알려져 있기 때문에^{5,7} Fe(II) 거대고리 착화합물이 산화성 탈수소반응을 일으킬 경우 언제나 Fe(II)(α-diimine)의 형성으로 귀결되리라 고 기대되어 왔다. 그러나 본 연구에 의해서는 [Fe((14)aneN₄)(CH₃CN)₂]²⁺의 경우 산소와 반응하여 단순한 α-diimine 기가 아닌 C=N 및 C=C의 이중결합들이 동시에 전자공여된 리간드의 Fe(II) 거대고리 착화합물의 생성이 발견되었으며 이러한 사실은 전혀 새로운 결과이다. 이는 이미 발표된 여러 Fe(II) 거대고리 리간드 착화합물들의 산화성 탈수소 반응에 있어서는 거대고리에 치환체 또는 이중결합이 이미 존재하고 있기 때문에 새로운 이중결합의 생성 위치에 제한을 주는 반면 본 연구에서의 리간드

에는 그러한 제한이 없기 때문에 설명될 수 있다.

완전히 포화된 거대고리 [14]aneN₄ 리간드의 Fe(II) 착화합물 및 이의 산화성 탈수소 반응의 생성물인 Fe(II) 거대고리 착화합물들은 Table 4 및 Table 5에 나타낸 바와 같이 거대고리 리간드의 불포화 정도에 따라 [FeL(CH₃CN)(CO)]²⁺의 ν_{CO} 값 및 [FeL(CH₃CN)₂]²⁺의 Fe(II)→Fe(III)로의 전기화학적 산화에 큰 변화를 보인다. 즉 리간드의 불포화도가 증가할수록 Fe(II)→CO 간의 π -backbonding이 감소하여 ν_{CO} 값이 증가하며 Fe(II)→Fe(III)로의 산화가 어려워진다. 또한 [FeL(CH₃CN)₂]²⁺ 착화합물의 산소에 대한 정성적인 안정성 역시 각 화합물의 성질에서 밝힌바와 같이 거대고리 리간드의 불포화도가 높아짐에 따라 증가한다. 그리하여 최종 생성물 [Fe([14]tetraeneN₄)(CH₃CN)₂]²⁺는 산소에 대해 큰 안정성을 가져 더이상 산소에 의해 산화되지 않는다. 즉 ν_{CO} 값, Fe(II)→Fe(III) 포텐셜, 그리고 산소에 대한 안정성이 서로 상관 관계가 있음을 암시한다. 이러한 사실들은 거대고리 리간드의 이중 결합 및 쿼텝이성이 증가할수록 금속의 전자밀도가 감소함을 의미하며 불포화 리간드의 π^* orbital이 금속의 π 전자를 잡아끌기 때문에 설명될 수 있다. 특히 Fe(II)→Fe(III)로의 산화가 어려운 화합물일수록 산소에 대해 안정성을 나타낸다는 사실은 본 Fe(II) 거대고리 화합물과 산소간의 반응이 Fe(II)→Fe(III)→Fe(II) 과정의 반복으로 구성됨을 뒷받침 한다.

이 논문은 문교부 학술연구 조성비에 의한 것이며 그 지원에 대해 감사드립니다.

인 용 문 헌

- V. Kotovic, S. C. Verges and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **16**, 1716 (1977).
- F. Basolo, B. M. Hoffman and J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 384 (1975).
- L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 175 (1976).
- C. J. Hipp, L. F. Lindoy and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **11**, 1988 (1972).
- J. C. Dabrowiak and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **14**, 1881 (1975).
- V. L. Goedken and D. H. Busch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 7355 (1972).
- J. C. Dabrowiak, F. V. Lovecchio, V. L. Goedken and D. H. Busch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 5502 (1972).
- C. K. Poon and C. M. Che, *J. C. S. Dalton*, 1019 (1981).
- Myunghyun Paik Suh, *J. Kor. Chem. Soc.*, **24**, 139 (1980).
- W. L. Gilland and A. A. Blanchard, *Inorg. Syn.*, Vol. 2, p.18 (1946).
- E. K. Barefield, *Inorg. Chem.*, **11**, 2273 (1972).
- W. E. Kantman and E. E. Dreger, *Org. Syn. Coll. Vol.*, 258 (1941).
- D. W. Reighgott and N. J. Rose, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 1813 (1977).
- D. C. Olson and J. Vasilevki, *Inorg. Chem.*, **10**, 463 (1971).
- E. K. Barefield and M. T. Mocella, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 4238 (1975).
- F. V. Lovecchio, E. S. Gore and D. H. Busch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 3109 (1974).
- D. D. Watkins, Jr., D. P. Riley, J. A. Stone and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, **15**, 387 (1976).
- Myunghyun Paik Suh, *Prog. Chem. Chem. Indus.*, **18**, 5 (1978).
- C. L. Wong, J. A. Switzer, K. P. Balakrishnan and J. F. Endicott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 5511 (1980).
- R. J. Angelici, "Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry," W. B. Saunders Co. Philadelphia, London P.213, 1973.
- V. L. Goedken, Y. Park, S. M. Peng and J. M. Norris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 7693 (1974).