

Fe^{II}-Co^{III} 이핵착물의 광유발 전자이동반응

李 煥 煥

한남대학교 이과대학 화학과

(1994. 6. 21 접수)

Light-Induced Electron Transfer Reactions in Fe^{II}-Co^{III} Binuclear Complexes

Gyu-Hwan Lee

Department of Chemistry, Han Nam University, Daejeon 300-791, Korea

(Received June 21 1994)

요 약. 이핵착물 (NC)₅Fe^{II}-L-Co^{III}(NH₃)₅ 분자내에서의 광유발 전자이동반응을 정류상태 광분해 실험으로 조사하여 속도상수를 결정하고 다리리간드 L의 종류에 따른 영향을 고찰하였다. 금속 결합자리 사이에 콘쥬게이션이 유지되는 BP, PHEN, DAP 리간드는 k_{light} 가 약 $3 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$, 양자수율이 상한값인 1이었으며 콘쥬게이션이 유지되지 못하는 BPEA 리간드인 k_{light} 가 약 $2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, 양자수율이 0.03으로 측정되었다. 이로부터 광유발 전자이동반응이 전하이동 들뜬상태 MLCT*를 거치는 "화학적 메카니즘"인 것으로 증명하였다.

ABSTRACT. Light-induced electron transfer reaction within binuclear complex (NC)₅Fe^{II}-L-Co^{III}(NH₃)₅ was studied with steady-state photolysis and the rate constants were measured for various bridging ligands. k_{light} and quantum yields for BP, PHEN, DAP having conjugation between metal binding sites were about $3 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ and 1, and for BPEA having no conjugation were about $2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ and 0.03. Light-induced electron transfer reaction within binuclear complex was proved to be the chemical mechanism which had charge transfer excited state MLCT*.

서 론

분자내 전자이동반응의 연구는 산화되는 화학종과 환원되는 화학종을 다리리간드로 이어주고 이들 사이의 전자이동 과정을 조사하는 것이다. 이는 반응물 사이의 회합 정도를 모르는 분자간 전자이동반응에 필연적으로 따르는 전이상태에서의 불안정성과 구조적 불확실성을 극소화함으로써 전자이동반응에 영향을 주는 인자들의 직접적인 분석이 가능하며 메카니즘 규명에 적합한 체계를 제공한다. 또한 근래에 광유발 전자이동반응에 대해서 광범위하게 연구되고 있는데 이들 연구의 목적 중 하나는 산화 환원반응에 영향을 주는 인자를 파악하여 자연계 광합성 과정의 가장 근본적인 메카니즘을 이해하려는 데 있다. 이들 연구의 결과는 태양에너지의 전환

및 저장에 응용할 수 있다².

이미 (NC)₅Fe^{II}-L-Co^{III}(NH₃)₅ 분자내에서의 열 전자이동반응은 보고되었으며 이 경우에는 불포화 다리리간드가 공명을 통해 Fe(II)의 음전하를 비편재화시키는 "공명메카니즘"임을 이핵착물의 특성적인 MLCT 흡수띠 등으로 설명한 바 있다³. 또한 피라진과 그 유도체들을 다리리간드로 한 이핵착물의 광유발 전자이동반응을 흐름정지 분광계를 이용하여 조사한 연구가 있는데 빛의 세기를 기기의 슬릿 나비로 조절하며 반응속도를 측정할 바 있다⁴. 본 연구에서는 피리딘 계열의 두자리 다리리간드(L)인 DAP(2,7-diazapyrene), PHEN(3,8-phenanthroline), BP(4,4'-bipyridine), BPEA(1,2-bis(4-pyridyl)ethane)을 갖는 철과 코발트의 이핵착물 (NC)₅Fe^{II}-

L-Co^{III}(NH₃)₅ 분자내에서의 광유발 전자이동 현상을 통해 리간드의 구조가 전자이동반응에 미치는 영향을 조사하고 그 메커니즘을 고찰해 보고자 하였다. 본 연구에서 사용한 리간드는 금속결합자리 사이의 거리가 피리딘 계열 리간드보다 길며 콘쥬게이션을 통해 금속간 전자 상호작용이 예상되는 리간드(DAP, PHEN, BP)와 두 피리딘 고리가 에틸렌 포화탄화수소에 의해 연결되어 있어 두 금속 사이에 리간드를 통해 전자 상호작용이 예상되지 않는 리간드(BPEA)로서 전자이동반응에 대한 이들의 영향을 조사하였다.

실 험

이핵착물 (NC)₅Fe^{II}-L-Co^{III}(NH₃)₅ (Fe^{II}-L-Co^{III}) 용액을 연속적으로 빛을 비추기 위해서 정류상태 광분해 장치(steady state photolysis apparatus, Fig. 1)를 사용하였다. 정류상태 광분해 장치의 광원으로는 Hanovia Xe-Hg lamp(450 W)를 사용하였으며 lamp는 Schoeffle LH 151N lamp housing에 들어 있었고 전원장치로 Schoeffle LPS 255 power supply를 사용하였다. 광원에서 나온 빛은 0.6 cm 두께의 유리판과 증류수가 채워진 5 cm 길이의 셀을 차례로 통과시켜 적외선과 자외선을 흡수, 제거시킨 후 평행화 렌즈와 간섭필터를 거쳐 셔터와 조리개에 의해

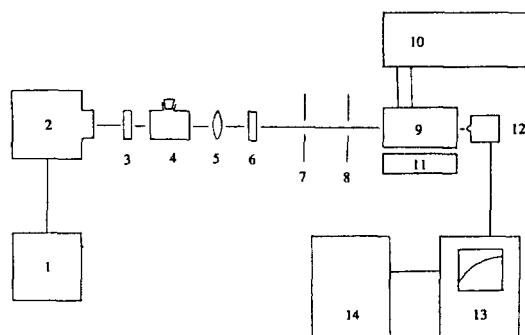


Fig. 1. Experimental arrangements for light-induced electron transfer reactions with steady state photolysis apparatus. 1. power supply, 2. Xe-Hg lamp, 3. glass filter, 4. cell filled with water, 5. collimating lens, 6. interference filter, 7. shutter, 8. iris, 9. thermostatted cell compartment with quartz windows, 10. thermostat, 11. magnetic stirrer, 12. light detector, 13. Nicolet digital oscilloscope, 14. DEC microcomputer.

조절하였다. 조리개 뒤에 항온 셀 격실을 장치하고 증류수를 채웠으며 Laura 항온 순환기를 사용하여 필요로 하는 온도를 일정하게 유지하였다. 광반응에 사용한 셀은 석영 재질로서 15 ml의 용액을 담을 수 있는 실린더 모양이었다. 광원에서 나와 위에서와 같이 통과된 빛은 항온 셀 격실에서 Reineke 염을 사용하여 빛의 세기를 측정하였으며⁵ 광반응이 일어나는 셀을 지나 통과된 빛의 세기는 LED 검출기를 사용하여 측정하였고 그 결과는 Nicolet사의 Digital Storage Oscilloscope(Model 204-A)에 저장하였다가 Digital Equipment Co.의 PDP11/03-C 마이크로 컴퓨터로 처리하였다.

이핵착물 분자내의 전자이동반응에 대한 빛의 영향은 간섭필터를 사용하여 이핵착물의 MLCT 흡수 띠에 근접한 파장의 빛을 비추어 주므로서 조사하였다. 이핵착물이 빛을 흡수하고 반응하여 사라지면 용액의 흡광도가 감소하므로 투과된 빛의 세기를 연속적으로 관측하여 이로부터 이핵착물의 광유발 전자이동에 대한 속도상수를 구하였다. 모든 준비 및 반응은 암실에서 수행하였으며 이핵착물은 이미 보고된 방법으로 준비하였다³. 광원의 전원을 연결하고 빛의 세기가 안정해지도록 일정 시간을 기다린 후 15.0±0.2°C에서 준비된 이핵착물 용액 15 ml를 취하여 광반응셀로 옮긴 다음 셀을 셔터가 닫혀 있는 셀 격실에 넣는다. 이 때 셀 격실은 사전에 15.0±0.2°C로 온도 평형을 맞추어 놓았다. 이핵착물의 형성이 완결된 시점에서 셔터를 열어 용액에 빛이 쬐여지도록 하고 동시에 투과도를 측정하여 시간에 따른 투과도 변화를 측정하였다. 광반응 중 셀의 용액은 빛의 진로를 방해하지 않도록 작은 자석 짓개를 사용하여 빠르게 저어주었다. 용액 내부의 흡광 효과(internal filtering effect)로 인한 불충분한 반응이 일어날 가능성을 고려하여 용액 흡광도가 빛의 세기의 10% 이내가 되도록 준비하였다. 오실로스코프에 의해 기록된 시간에 따른 투과도 변화는 컴퓨터로 옮겨져 흡광도 변화로 전환하고 nonlinear square fit program을 사용하여 흡광도대 시간으로부터 반응속도 상수를 계산하였다. 재현성을 위해서 이핵착물의 농도를 변화시켜 가면서 5회 이상 반복하여 반응속도를 측정하였다. 열반응속도는 위와 같이 준비한 이핵착물의 소멸 속도를 Varian사의 Cary 118

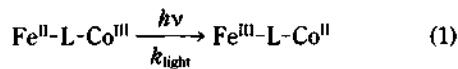
UV/vis 흡광광도계로 측정하여 계산하였다. 모든 반응속도 측정은 열전자이동반응의 기여도를 감소시켜 주기 위해 15°C에서 수행하였다.

결과 및 고찰

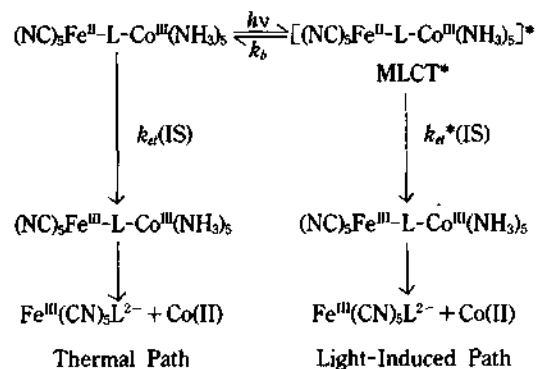
이해착물의 소멸반응속도와 열, 광유발 전자이동 반응속도가 Table 1에 나타나 있다. 빛의 존재하에서 이해착물의 소멸반응에 대한 속도상수 k 는 BP, PHEN, DAP 경우 약 $3 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 의 값을 가지며 BPEA 경우 이보다 약 30~40배 작은 값을 갖는 것으로 측정되었는데 이와 같은 이해착물의 소멸 반응속도상수는 광유발 전자이동반응과 열적 전자 이동반응의 속도상수로 구성되어 있다(Scheme 1).

$$k = k_{\text{thermal}} + k_{\text{light}}$$

즉 k_{light} 는 k 와 k_{thermal} 의 차로써 얻어지며 전자이동반응 생성물 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-L-Co}^{\text{II}}$ 이 열적과정에서와 마찬가지로 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}^{2+}$ 와 $\text{Co}(\text{II})(\text{aq})$ 로 빠르게 해리하므로 k_{light} 는 다리리간드를 통해서 Fe(II)에서 Co(III)으로의 빛에 의한 전자이동반응의 속도상수의 의미를 갖는다(식 (1)). 이러한 광유발 전자이동반응에 대한 속도상수 k_{light} 는 빛의 세기에는 의존하나 온도에는 의존하지 않는 것으로 여겨진다.

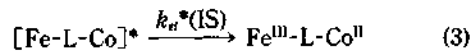
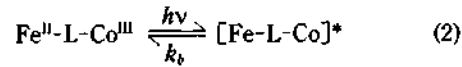


식 (1)에서의 광유발 분자내 전자이동반응은 두 개의 과정으로 나누어지는데 첫째 이해착물이 빛을

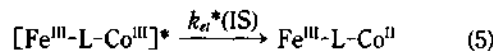
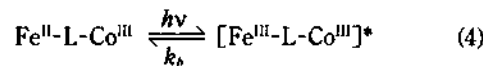


Scheme 1. Electron transfer reactions of binuclear complexes $(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{-L-Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5$.

받아 들뜬상태 $[\text{Fe-L-Co}]^*$ 가 되며 이 때 들뜬상태에서 바닥상태로 되돌아 가는 비활성화(k_b) 과정도 가능하다(식 (2)). 두번째 과정에서는 들뜬상태에서의 분자내 전자이동반응이 일어나 생성물 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-L-Co}^{\text{II}}$ 이 생긴다(식 (3)).



이해착물의 들뜸이 MLCT 영역의 빛에 의한 것이므로 빛을 받은 1차 생성물은 전하이동 들뜬상태 MLCT*이다⁶. 따라서 “공명 메카니즘”이 제안된 열 전자이동반응과는 다르게 광유발 전자이동반응에서는 전하이동 들뜬상태 MLCT*가 중간체이며 이것은 이해착물이 Fe의 전자 하나가 다리리간드에 착지만 유한한 시간 동안 머물고 있다가 Fe 또는 Co 중 하나로 움직이는 “화학적 메카니즘”인 것이다⁷. 즉 MLCT*에서 전자가 Fe로 되돌아 가면 바닥상태로 되돌아 가는 것이며 Co로 움직이면 분자내 전자이동반응이 일어나는 것이다. 그렇다면 식 (2)와 (3)은 MLCT*를 이용해서 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.



위의 두 반응은 실험적으로 구별하기가 매우 어렵다. 그러나 정류상태 광반응 실험 결과로부터 몇 가지 유용한 정보를 얻을 수 있다.

Table 1의 결과에서 열적 과정에 대한 속도상수 k_{thermal} 는 네 가지 리간드 모두에 대해 $(0.6-1.8) \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 범위내에 있다. 이로부터 구한 광유발 과정에 대한 속도상수 k_{light} 는 BP, PHEN, DAP 경우 약 $3 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 를 가지며 BPEA의 경우 약 $2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ 로서 약 150배 작은 반응속도상수를 갖는 것으로 측정되었다. 리간드 BP, PHEN, DAP들은 금속간 선형구조를 유지하고 결합자리 사이 거리가 11.8 Å로 같기 때문에 반응속도가 큰 차이가 없는 것으로 분석되었다. 이는 금속간 거리가 6.8 Å인 피라진의 경우의⁸ k_{light} 값 0.18 sec^{-1} 와 비교하므로써

Table 1. Rate constants and quantum yields for light-induced electron transfer reactions in binuclear complexes (NC)₆Fe^{II}-L-Co^{III}(NH₃)₆^a

Ligand (L)	k (sec ⁻¹)	k_{thermal} (sec ⁻¹)	k_{light} (sec ⁻¹)	ϕ^b
BP	3.09×10^{-2}	6.15×10^{-4}	3.03×10^{-2}	1 ^c
PHEN	3.25×10^{-2}	9.57×10^{-4}	3.16×10^{-2}	1 ^c
DAP	2.16×10^{-2}	1.84×10^{-3}	2.42×10^{-2}	1 ^c
BPEA	7.80×10^{-4}	5.91×10^{-4}	1.89×10^{-4}	0.03

^a15°C, ionic strength=0.10 M (sodium *p*-toluenesulfonate), pH=8 (Tris buffer), [EDTA]= 5×10^{-5} M, $I_0 = 5.73 \times 10^{-9}$ Einstein/sec, V (solution volume)=15 ml, l (cell length)=5 cm, $\lambda_{\text{irradiation}} = 520$ nm for BP (4,4'-bipyridine), PHEN (3,8-phenanthroline), and DAP (2,7-diazapyrene), 400 nm for BPEA (1,2-bis(4-pyridyl)ethane). ^bCalculated from equation (6), ^cCalculated as 1.2~1.4 but taken as 1, upper limit for quantum yield. It was assumed that was because the iris window was reduced to slightly less than S in order to collimate the light to the photolysis cell ($S=3$ cm²).

리간드 구조가 주는 영향을 알 수 있었다. 또한 BPEA의 작은 k_{light} 값도 리간드의 구조적 차이에서 그 원인을 찾을 수 있다. BP, PHEN, DAP는 두 금속 결합자리 사이가 불포화에 의한 콘쥬게이션이 있으나 BPEA는 두 피리딘 사이에 포화탄소수소인 에틸렌(-CH₂CH₂-)이 들어 있어 피리딘 고리 사이의 콘쥬게이션이 방해 받는다. 이핵착물이 빛을 받으면 Fe에 가까운 피리딘이 MLCT*에서 먼저 환원된다. 그러나 그 피리딘의 전자는 리간드를 지나 Co로 이동해야 하는데 BPEA 경우에는 포화 탄화수소 사슬을 지나 다른 쪽 피리딘 고리로 건너갈 수 없다. 이 경우 또 다른 반응경로로는 환원된 피리딘 고리의 전자는 Fe로 돌아가고 구부러진 에틸렌에 의해 두 금속이 접근하면서 일어나는 열전자이동반응인 "리간드 우회 메카니즘"을 예상할 수 있으나 그 효과는 작다⁸. 따라서 위에서의 연구 결과는 피리딘 계열 이핵착물에서는 볼 수 없었던 리간드의 콘쥬게이션에 의한 영향이 나타나 MLCT*의 특성에 관한 가정과 잘 일치한다고 할 수 있어 들뜸, 비활성화(k_b) 들뜬상태에서의 전자기동($k_{\text{et}}^*(\text{IS})$)으로 구성된식 (4), (5) 또는 Scheme 1) 반응경로인 "화학적 메카니즘"을 증명하고 있다.

이러한 결과로서 Table 1에서 볼 수 있듯이 BP,

PHEN, DAP 경우 k_{light} 의 값이 k_{thermal} 보다 크다. 이는 비록 반응온도가 15°C로 낮기는 하지만 광유발 전자기동반응의 효율이 열전자이동반응보다 크다는 것을 의미한다. 반면에 BPEA 경우에는 k_{light} 의 값이 k_{thermal} 보다 작아서 위와는 반대로 광유발 전자기동반응의 효율이 낮음을 알 수 있다. 이는 MLCT*에서 전자기동반응으로 진행되는 비율이 양자수율 ϕ 에서도 볼 수 있는데 ϕ 는 식 (6)과 같은 k_{light} 와의 관계로부터 계산하였으며 식 (7)의 의미를 갖는다⁹.

$$k_{\text{light}} = \frac{2.303 I_0 S l \epsilon \phi}{V} \quad (6)$$

I_0 =light intensity, S =window area, l =cell length, ϵ =molar absorptivity, ϕ =quantum yield, V =solution volume

$$\phi = \frac{k_{\text{et}}^*(\text{IS})}{k_{\text{et}}^*(\text{IS}) + k_b} \quad (7)$$

BP, PHEN, DAP 경우 ϕ 값이 1로서 실험 오차 범위내에서 피라진의 경우($\phi=0.9 \pm 0.15$)와 같은 결과를 보였는데⁴ 이는 k_b 가 $k_{\text{et}}^*(\text{IS})$ 와 비교하였을 때 무시될 정도로 아주 작아 $k_{\text{et}}^*(\text{IS})$ 가 k_{light} 와 근사함을 나타내며 BPEA의 경우 ϕ 가 0.03로서 반대로 $k_{\text{et}}^*(\text{IS})$ 가 k_b 보다 아주 작다는 것을 의미한다. 이는 광유발 전자기동반응에서와 같이 MLCT*를 형성해 주는 것이 이핵착물에 충분한 들뜸에너지를 제공하여 열전자이동반응의 에너지 장벽을 극복하게 하므로서 전자기동을 빠르게 하며 효율을 증가시켜 주는 것으로 볼 수 있으며 또한 MLCT*의 수명이 분자진동의 시간척도 10^{-12} 초보다 비교적 길기 때문에 가능한 것으로 보인다¹⁰.

본 연구에서는 이핵착물내의 광유발 전자 이동에 대한 반응속도와 양자 수율을 측정하여 다리리간드의 구조 변화에 따른 금속간 전자 상호작용과 리간드내의 콘쥬게이션의 역할 등을 조사하였다. 이로부터 광유발 전자기동반응이 열전자이동반응과는 다르게 전자기동 들뜬상태 MLCT*를 중간체로 하는 화학적 메카니즘인 것을 증명할 수 있었다. MLCT*와 같은 들뜬상태의 확인 및 수명 측정과 $k_{\text{et}}^*(\text{IS})$ 의 측정을 위해서는 레이저 섬광 분광법 등의 장비를 이용한 깊은 연구가 필요하다.

본 연구 수행에 도움을 주신 State University of New York at Stony Brook (U. S. A.)의 Professor Albert Haim에게 감사드립니다.

인 용 문 헌

- (a) Haim, A. *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 273; (b) Szecsy, A. P.; Haim, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1679; (c) Jwo, J. J.; Gaus, P. L.; Haim, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6189; (d) Haim, A. *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 264; (e) 이규환, 공업과 화학의 진보 **1989**, *29*, 139.
- (a) Gust, P.; Moore, T. A.; Moore, A. L. *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 198; (b) Saveant, J. M. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 455; (c) Hopfoeld, J. J. *Biophysical J.* **1977**, *18*, 311.
- Lee, G.-H.; Ciana, L. D.; Haim, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2535.
- (a) Piering, D. A.; Malin, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6045; (b) Malin, J. M.; Ryan, D. A.; O' Halloran, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2097.
- Wegner, E. E.; Adamson, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 394.
- Malin, J. M.; Brunschwign, B. S.; Brown, G. M.; Kwan, K.-S. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1438.
- Haim, A. *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 329.
- Haim, A. *Pure & Appl. Chem.* **1983**, *55*, 89.
- Balzani, V.; Carassiti, V. *Photochemistry of Coordination Compounds*; Academic Press: New York, NY, 1970; p 12.
- (a) Figard, J. E.; Petersen, J. D. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1059; (b) Jurtis, J. C.; Bernstein, J. S.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 385; (c) Schanze, K. S.; Neyhart, G. A.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2182.