

## Octamethylenethiafulvalene과 염화오스뮴, 이리듐, 백금 및 금 화합물의 합성과 특성에 관한 연구

鄭讚圭 · 李洪雨 · 金映辰 · 崔星洛 · 金永仁\*

부산대학교 사범대학 화학교육과

부산대학교 자연과학대학 화학과

(2001. 8. 23 접수)

## Synthesis and Characterization of Octamethylenethiafulvalene Compounds with Osmium, Iridium, Platinum and Gold Chloride

Chan-kyou Jeong, Hong-Woo Lee, Young-Jin Kim, Sung-Nak Choi†, and Young-Inn Kim\*

Department of Chemical Education, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

†Department of Chemistry, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received August 23, 2001)

**요 약.** Octamethylenethiafulvalene(OMTTF)와  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 THF 용액 내에서 직접 반응시켜  $(\text{OMTTF})\text{AuCl}_4$ 를 합성하였다.  $(\text{OMTTF})_2\text{PtCl}_6$ ,  $(\text{OMTTF})_2\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{OMTTF})\text{OsCl}_4 \cdot \text{THF}$  등은 각각  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{H}_2\text{OsCl}_6$ 를 사용하여 유사한 방법으로 합성하였다. 합성된 화합물들은 자기적(EPR, 자화율 측정), 분광학적(IR, UV-Vis), 전기화학적(CV) 특성과 전기전도도를 측정하였다. 상온에서의 분말 전기전도도는 모두  $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  이하의 낮은 전기전도도를 나타내었다. 합성 과정에서 OMTTF로부터 Au, Pt, Ir, Os 금속 화합물로 전하 이동이 이루어져 OMTTF는 완전히 이온화된 OMTTF<sup>+</sup> 양이온 라디칼로 존재하였다. OMTTF<sup>+</sup> 양이온 라디칼의 안정성은 산화·환원 전위 값에서 확인하였다. 자화율 결과로부터  $(\text{OMTTF})_2\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  및  $(\text{OMTTF})\text{OsCl}_4 \cdot \text{THF}$ 에서는 OMTTF<sup>+</sup> 이온에 존재하는 홀전자와 중심 금속(Ir 및 Os)에 편재화된 홀전자들 사이에는 강한 반강자성 상호작용이 존재함을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** The charge-transfer compound  $(\text{OMTTF})\text{AuCl}_4$  was prepared from the direct reaction of octamethylenethiafulvalene (OMTTF) with  $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in THF.  $(\text{OMTTF})_2\text{PtCl}_6$ ,  $(\text{OMTTF})_2\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and  $(\text{OMTTF})\text{OsCl}_4 \cdot \text{THF}$  were also formed using  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{OsCl}_6$ , respectively. The prepared compounds were characterized by magnetic (EPR, magnetic susceptibility), spectroscopic (IR, UV-Vis), electrochemical (CV) methods, and the powdered electrical conductivity measurement. The powdered electrical conductivities at room temperature were  $<10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . The experimental results show that OMTTF<sup>+</sup> monocation radicals exist in all of the prepared compounds. The redox potential of OMTTF supports that OMTTF<sup>+</sup> is relatively stable. The magnetic properties indicate that there are significant magnetic interactions between the localized odd electrons on the central metal (Ir and Os) ions and the odd electrons resided on OMTTF<sup>+</sup> cation radicals in both  $(\text{OMTTF})_2\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{OMTTF})\text{OsCl}_4 \cdot \text{THF}$ .

### 서 론

Tetraethiafulvalene(TTF) 및 TTF를 기저로한 일부 유기물질은 전기전도도를 나타내는 전하이동 화합물의 합

성 과정에서 매우 좋은 전자주게로 사용되어 왔다. 본 연구진은 새로운 전기전도성 물질의 합성과 관련하여, TTF 또는 TTF를 기저로 하는 유기물질들을 전자주게로 사용하고, 일부 전이금속 화합물을 전자받게로 사용하

어 전하이동물질들을 합성하여 왔다.<sup>2</sup> 전이금속 화합물은 리간드의 종류, 배위 구조의 변화 등의 배위 환경의 변화에 따라 다양한 산화 상태를 나타낼 수 있으므로 산화-환원 과정을 수반하는 전하이동 화합물의 합성 과정에서 사용할 수 있는 좋은 후보 물질이다. 최근에는 전자받개로 산화-환원 반응이 비교적 용이한 열화 금(Au), 백금(Pt), 이리듐(Ir) 및 오스뮴(Os) 화합물과 TTF<sup>2+</sup> 또는 bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene(BEDT-TTF)<sup>2+</sup>간의 전하이동 화합물을 합성하여 보고하였다. 보고된 화합물 중에서 TTF가 부분적으로 산화된 Au, Pt, Ir 화합물은 반도체 범위의 분말 전기전도도를 ( $10^{-3}$ – $10^{-1}$  S·cm<sup>-1</sup>)를 나타낸 반면, TTF<sup>2+</sup>로 완전히 산화된 Os 화합물은  $10^{-3}$  S·cm<sup>-1</sup>로 낮은 전기전도도를 보여줌으로써, TTF의 산화 상태가 전기전도도에 중요한 인자임을 확인하였다. 부분적으로 산화된 BEDT-TTF 화합물은  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup>의 분말 전기전도도를 나타냈었다.<sup>20</sup>

본 연구에서는 octamethylenethiafulvalene(OMTTF)를 전자주개로 사용하여 Au, Pt, Ir, Os 화합물을 포함하는 전하이동 화합물을 합성하고자 하였다. OMTTF는 TTF 골격을 유지하면서, TTF 골격 외부에 사이클로헥세인 고리를 포함하고 있으며, OMTTF 산화 전위는 DMF 용액에서(OMTTF→OMTTF<sup>+</sup> E<sub>1/2</sub>=0.18 V) TTF의 산화 전위(TTF→TTF<sup>+</sup> E<sub>1/2</sub>=0.00 V)와 유사한 값을 나타낸다. 따라서 TTF 양이온과 마찬가지로 OMTTF 양이온도 쉽게 안정화될 수 있을 것으로 생각된다.

합성된 OMTTF-Au, Pt, Ir, Os 화합물은 자기적, 분광학적, 전기화학적 성질을 측정하여 물리·화학적 특성을 조사하였으며, TTF 또는 BEDT-TTF 화합물과 비교하여 TTF 골격 외부의 사이클로헥세인 고리의 영향을 살펴 보았다.

## 실 험

(OMTTF)AuCl<sub>4</sub>는 Ar 존재하에서, OMTTF(1.0·10<sup>-3</sup> 몰)의 THF 용액 25 ml에 HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O(3·10<sup>-4</sup> 몰)의 THF 용액 10 ml를 천천히 가하면서 약 2시간 동안 반응시켜 합성하였다. 반응 용액을 냉장고에 보관한 후 짙은 갈색의 침전물은 여과하여 THF 용매로 여러번 씻었다. 여과물은 진공 상태로 상온에서 건조시켰다. (OMTTF)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, (OMTTF)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O, (OMTTF)<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub>·THF 등은 THF 용액 내에서 각각 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O,

H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·xH<sub>2</sub>O 및 H<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub>를 사용하여 유사한 방법으로 합성하였다. 합성한 화합물의 원소 분석은 (C, H, S) 기초과학연구원 연구센터(서울분소)에서 실시하였으며, 계산값과 잘 일치하였다.

(OMTTF)AuCl<sub>4</sub> 계산 값(%): C, 25.82; H, 2.48; S, 19.69 실험 값: C, 25.82; H, 2.47; S, 20.26. (OMTTF)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 계산 값(%): C, 32.56; H, 3.12; S, 24.83 실험 값: C, 32.18; H, 3.22; S, 25.40. (OMTTF)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·2H<sub>2</sub>O 계산 값(%): C, 31.55; H, 3.40; S, 24.06 실험 값: C, 30.38; H, 3.36; S, 23.68. (OMTTF)<sub>2</sub>OsCl<sub>6</sub>·THF 계산 값(%): C, 28.75; H, 3.22; S, 17.05 실험 값: C, 26.24; H, 3.37; S, 17.81.

상온에서의 분말전도도는 유리판 내에서 탄소 막대(지름 5 mm) 사이에 분말을 압축하여 전류 세기를 측정하여 구하였다.<sup>3</sup> EPR 스펙트럼은 Bruker Instruments ESP-300S를 사용하여 77 K에서 용액(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/DMF=1:1) 상에서 측정하였다. 자화율은 4–300 K 온도 범위에서 SQUID 방법으로 구하였으며, 미국 Quantum Design의 MPM<sup>35</sup>을 사용하였다. 모든 데이터는 Pascal 상수를 사용하여 구성 원자의 반자성과 TIP(temperature-independent paramagnetism)을 보정하였다. IR 스펙트럼은 polaris FT-IR 분광기를 사용하여 KBr 원판법으로 (400–4000 cm<sup>-1</sup>) 관찰하였으며, UV-Vis 스펙트럼은 Shimadzu UV-1601PC 분광기를 사용하여 DMF 용액에서 (200–1100 nm) 구하였다. 순환전류전압 그림은 BAS CV-50W voltammetric analyzer를 사용하여 DMF (0.1 M TEAP) 용액에서 3전극 방법으로 관찰하였다. 작업 전극은 1 mm Pt 디스크, 보조 전극은 Pt선, 그리고 참고 전극은 Ag/Ag<sup>+</sup> (0.01 M AgNO<sub>3</sub>/0.1M TEAP CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>용액)를 사용하였다.

## 결과 및 고찰

상온에서의 분말 전기전도도는  $\sim 10^{-3}$  S·cm<sup>-1</sup>(Table 1 참조) 이하로 반도체 범위의 전기전도도를 나타내었다. 이 값은 유사한 방법으로 합성한 TTF 또는 BEDT-TTF와 금속이온(Au, Pt, Ir, Os)의 전하이동 화합물의 전기전도도에 비해( $\sigma_{\text{m}}=10^{-4}$ – $10^3$  S·cm<sup>-1</sup>) 낮은 값이다. 이는 TTF 및 BEDT-TTF 전하이동 화합물에서는 TTF 또는 BEDT-TTF가 부분적으로 산화된 반면, OMTTF 화합물에서는 OMTTF가 완전히 산화되어 OMTTF<sup>+</sup>로 존재하며, OMTTF<sup>+</sup>와 금속 이온과의 정전기적 상호작용

Table 1. The electrical conductivities, EPR parameters, and magnetic properties of powdered (OMTTF)<sub>n</sub>MCl<sub>n</sub> compounds

Compound	$\sigma_n$ (S · cm <sup>-1</sup> )	EPR parameters		Magnetic moment <sup>c</sup> (BM)
		g value <sup>a</sup>	$\Delta H_{pp}$ <sup>b</sup>	
(OMTTF)AuCl <sub>4</sub>	10 <sup>-7</sup>	g <sub>1</sub> -2.009	8	1.62
(OMTTF) <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	10 <sup>-7</sup>	g <sub>1</sub> -2.013 g <sub>2</sub> -2.009	16	-
(OMTTF) <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> · 2H <sub>2</sub> O	10 <sup>-7</sup>	g <sub>1</sub> -2.014 g <sub>2</sub> -2.009	21	1.09
(OMTTF)OsCl <sub>4</sub> · THF	10 <sup>-7</sup>	g <sub>1</sub> -2.007	15	1.32

<sup>a</sup>The listed g values were measured at room temperature.

<sup>b</sup>The values are peak-to-peak linewidth (Gauss).

<sup>c</sup>The magnetic moments were measured at room temperature.

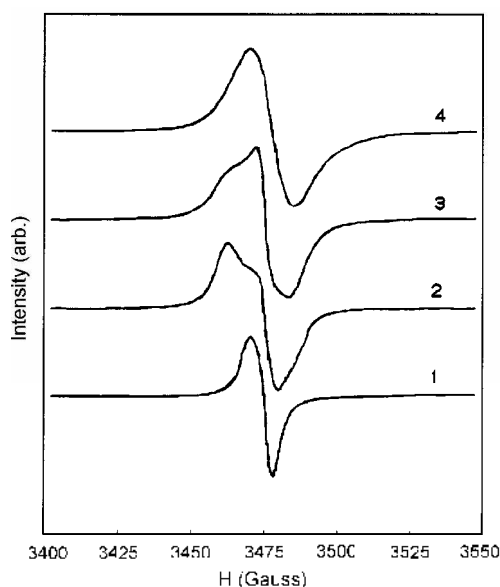


Fig. 1. The X-band EPR spectra of OMTTF metal compounds. 1: (OMTTF)AuCl<sub>4</sub>, 2: (OMTTF)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, 3: (OMTTF)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 4: (OMTTF)OsCl<sub>4</sub> · THF.

용이 매우 크기 때문으로 추정된다. 그리고 본 연구에서 합성한 OMTTF 화합물의 전기전도도가 매우 낮은 것으로 미루어 볼때, OMTTF가 완전히 산화된 것 뿐 아니라 고체 결정 내에서 OMTTF의 겹침 현상이 효과적으로 이루어지지 않은 것으로 판단되었다.

분말 EPR 스펙트럼을 상온에서 측정하였으며, Fig. 1에 각 화합물의 EPR 스펙트럼을 나타내었다. (OMTTF)AuCl<sub>4</sub>와 (OMTTF)OsCl<sub>4</sub> · THF는 대칭적인 피크를 보여주어, g 평균값,  $\langle g \rangle$ , 을 구하였다. (OMTTF)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>와 (OMTTF)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O는 비등방성 g<sub>1</sub>와 g<sub>2</sub>를 분리할

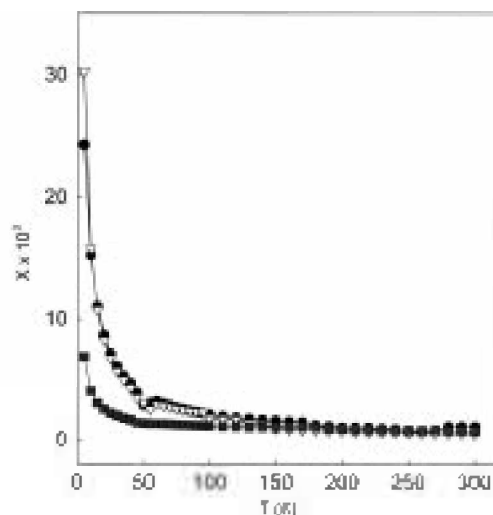


Fig. 2. Temperature dependence of magnetic susceptibility for (OMTTF)<sub>n</sub>MCl<sub>n</sub> compounds. ●: (OMTTF)AuCl<sub>4</sub>, ∇: (OMTTF)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O, ■: (OMTTF)OsCl<sub>4</sub> · THF.

수 있었다. EPR 파라메타 g 값 및 피크-피크 간격 ( $\Delta H_{pp}$ )을 Table 1에 요약하였다. 모든 화합물의 g 평균 값은  $\langle g \rangle$ : 2.009이며, 예리한 모습을 나타낸다. 이 값은 자유 전자의 g 값 또는 TTF를 기저로 한 TTF<sup>•+</sup> 양이온 라디칼의 g 값과 매우 유사한 것이다.<sup>1</sup> 따라서 실험에서 구한 EPR 피크는 각 화합물의 OMTTF<sup>•+</sup> 양이온 라디칼에 의한 것으로 추측되었다. 그리고 금속 이온에 의한 EPR 피크는 관찰되지 않았다. 따라서 금속 이온이 반자성 성질을 갖거나, 쌍극자 상호작용이 크므로 본 실험 조건에서는 측정되지 않는 것으로 생각된다.

자화율을 4-300 K 온도 범위에서 측정하였으며, Fig. 2에 온도 변화에 따른 자화율을 나타내었다. (OMTTF)<sub>n</sub>-

PtCl<sub>6</sub>는 반자성 성질을 나타냈으며, (OMTTF)AuCl<sub>4</sub>, (OMTTF)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O 및 (OMTTF)OsCl<sub>4</sub> · THF는 온도가 감소하면서 자화율이 서서히 증가하다가 낮은 온도에서는 매우 급격히 증가하였다. 그러나 자화율의 온도에 따른 변화는 Curie-Weiss 법칙( $\chi = C/(T-\theta)$ )에는 적용되지 않았다. 유효자기모멘트(effective magnetic moment,  $\mu_{\text{eff}}$ )는  $\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{n(n+2)}$ 로 계산하였으며, 상온에서의 유효자기모멘트 값은 Table 1에 요약하였다.

(OMTTF)AuCl<sub>4</sub>의 유효자기모멘트 값(1.62 BM)은 1개의 홀전자가 나타내는 스핀만의 값(1.73 BM)에 비해 다소 작은 값이다. 중심 금속 Au은 합성 과정에서 OMTTF로부터 Au(IV) 이온으로 전하이동이 이루어져 Au(IV) → Au(III)로 환원되며, Au(III)은 d<sup>8</sup> 전자 배열의 반자성 성질을 갖는다. 따라서 (OMTTF)AuCl<sub>4</sub>의 유효자기모멘트는 OMTTF<sup>•+</sup> 양이온 라디칼에 의한 유효자기모멘트로 생각된다. (OMTTF)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>는 EPR 결과와 마찬가지로 반자성 성질을 나타내었다. 이러한 결과로 미루어볼 때, (OMTTF)<sup>•+</sup> 부분은 OMTTF<sup>•+</sup> 양이온 라디칼에 편재된 홀전자들 사이에 강한 반강자성(antiferromagnetic) 성질을 가질 것으로 추정되었다.

자화율에 기여하는 자기항은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\chi_{\text{TD}} = \chi_{\text{free}} + \chi_{\text{OMTTF}} + \delta_{\text{TD}}$$

여기서  $\chi_{\text{free}}$ 는 중심 금속 이온에 편재화된 전자 스핀에 의한 자기항으로 Curie-Weiss 법칙에 따를 것이다.  $\chi_{\text{OMTTF}}$ 는 OMTTF 라디칼의 기여도이며,  $\delta_{\text{TD}}$ 는 금속 이온과 OMTTF의 상호작용에 의한 자기적 교환항으로 각 화합물의 물리·화학적 환경에 의해 독특하고 복잡한 자기적 교환을 이룬다. (OMTTF)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O에서 OMTTF는 양이온 라디칼 OMTTF<sup>•+</sup>로 존재하며, 중심 금속 Ir은 Ir(IV) 산화 상태로 d<sup>5</sup> 전자 배열로 홀전자가 한개 존재한다. 그러나 순수한 IrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> 염은 Ir<sup>4+</sup> 이온들의 반강자성 상호작용에 의해 스핀만의 값보다 다소 적은 1.6-1.7 BM의 값을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>5</sup> (OMTTF)OsCl<sub>4</sub> · THF 화합물에서 Os(IV) 이온은 d<sup>4</sup> 전자 배열을 갖는다. Os(IV) 이온은 스핀-궤도함수 짝지음 상호작용이 매우 큰 것으로 알려져 있으며 스핀만의 유효자기모멘트(2.8 BM)보다 매우 작은 값을 나타낸다. 상온에서 대부분의 Os(IV) 화합물의 유효자기모멘트 값은 1.2-1.7 BM로 보고 되었다.<sup>6</sup> 상온에서 구한 (OMTTF)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O와 (OMTTF)OsCl<sub>4</sub> · THF의 유효자기모멘

트는 각각 1.09 및 1.32 BM이었다(Table 1참조). 그러나 이들 화합물들의 자화율의 온도의존성은 Curie-Weiss 법칙에 적용되지 않았다. 따라서 금속 이온과 OMTTF 라디칼 사이의 자기적 교환 작용이 크게 이루어지며, 윗 식에서  $\chi_{\text{TD}}$ 에 기여하는  $\delta_{\text{TD}}$ 가 중요하게 작용한 결과로 여겨진다. 결국 (OMTTF)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O와 (OMTTF)<sub>2</sub>OsCl<sub>4</sub> · THF의 유효자기모멘트 값이 각각 대부분의 IrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> 및 OsCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> 염의 유효자기모멘트 값보다도 적게 측정된 것으로 미루어 볼때, IrCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> 및 OsCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 편재화된 홀전자와 OMTTF<sup>•+</sup> 양이온 라디칼에 존재하는 홀전자 사이에는 반강자성 상호작용이 이루어질 것으로 추정되었다. 그러나 본 실험에서 이들 상호작용을 분리하지는 못하였다.

IR 스펙트럼은 400-4000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 KBr 펠렛 방법으로 관찰하였으며, 완전히 이온화한 OMTTF<sup>•+</sup> 양이온 라디칼 화합물의 IR 스펙트럼과 매우 유사하였다.<sup>7,9</sup> OMTTF 분자 내의 일부 C-H 신축 진동, C-H 굽힘 진동 및 C-C 신축 진동 방식을 Table 2에 요약하였다. 메틸렌기의 C-H 굽힘 진동은 상하흔들 방식, 좌우흔들 방식, 앞뒤흔들 방식, 뒤뜰림 방식으로 나타내었다. 이들 진동 방식은 OMTTF 화합물 및 TTF를 기저로 한 분자를 포함하는 화합물을 비교하여 임의로 결정하였다. 사이클로알케인의 C-H 신축 진동은 2,840-3,000 cm<sup>-1</sup> 범위에서 나타나는 것으로 알려져 있다. OMTTF 내의 메틸렌기의 C-H 굽힘 진동중 C-H 상하흔들 방식은 1,400 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰되었다. 1,350-1,550 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수 띠는 앞뒤흔들 방식으로 여겨진다. 탄소수 7 이상의 사슬알케인측의 좌우흔들 방식은 720 cm<sup>-1</sup> 부근에서 관찰되며, *m*-알케인의 탄소 수가 작을수록 높은 에너지로 이동된다. 사이클로알케인의 경우에는 고리 스트레인에 의해 더욱 높은 에너지에서 흡수된다. OMTTF 분자의 앞뒤흔들 방식은 780 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었으며, 본 실험에서 합성한 화합물의 경우에는 810-820 cm<sup>-1</sup>에서 흡수되어 OMTTF<sup>•+</sup> 양이온 라디칼의 특성 피크로 여겨진다.<sup>10</sup>

전자흡수 스펙트럼은 DMF 용액 상태에서 200-1,100 nm 범위에서 관찰하였으며 그 결과는 Table 2에 요약하였다. 합성한 OMTTF-금속 화합물의 전자흡수 스펙트럼은 OMTTF 분자외는: 달리 668 nm에서 강한 흡수 띠가 관찰되었다. 이 흡수 띠는 OMTTF<sup>•+</sup> 양이온 라디칼에 의한 특성 피크로 해석된다. 이러한 500 nm 이하의 낮은 에너지 영역에서의 흡수 띠는 공액 π-분자

Table 2. Selected vibrational frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) and electronic transitions in (OMTTF) $_n$ mMCl $_n$  compounds

Compound	Vibrational mode						$\lambda_{\text{max}}$ (nm) in DMF
	$\nu_{\text{C-N}}$	$\delta_{\text{C-N}}$	$\omega_{\text{C-N}}$	$\tau_{\text{C-N}}$	$\rho_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	
OMTTF	2936	1622	1348	1167	785	1022	307, 476
	2906	1439	1325	1154	774	1004	
	2895	1424	1263	1136		990	
	2854		1238				
	2833						
(OMTTF) $_2$ AuCl $_4$	2947	1624	1352	1175	821	991	244, 326, 435(sh), 461, 515(sh), 668
	2861	1545	1269				
		1481	1242				
		1447					
(OMTTF) $_2$ PtCl $_6$	2940	1543	1364	1173	820	991	274, 325, 435(sh), 461, 516(sh), 668
	2857	1415	1346	1136			
			1263				
(OMTTF) $_2$ IrCl $_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2936	1543	1358	1173	814	991	265, 326, 435(sh), 460, 515(sh), 668
	2859	1481	1346	1136			
		1427	1263				
			1240				
(OMTTF) $_2$ OsCl $_6 \cdot \text{THF}$	2938	1541	1346	1173	814	991	259, 326, 398(sh), 435(sh), 460, 540(sh), 665
	2878	1431	1265				
			1240				

$\nu$ : stretching,  $\delta$ : scissoring,  $\omega$ : wagging,  $\tau$ : twisting,  $\rho$ : rocking, sh: sholder

라디칼의 분자 내 전자 전이에 의한 피크로 알려져 있다. TTF $^{\cdot+}$ Cl 화합물은  $\sim 580$  nm 부근에서 흡수 피크가 보고되었다.<sup>11</sup> OMTTF $^{\cdot+}$ 는 TTF $^{\cdot+}$ 에 비해 낮은 에너지 영역에서 흡수 피크 관찰되었다. OMTTF $^{\cdot+}$ 는 TTF 골격 외부의 사이클로헥세인 고리 때문에 TTF $^{\cdot+}$ 에 비해 라디칼 전자 사이의 정전기적 쿨롱 작용이 다소 감소하여 약한 에너지 영역에서 전자 흡수가 이루어진 것으로 판단된다. BDDT-TTF $^{\cdot+}$  양이온 라디칼은  $\sim 970$  nm의 영

역에서 전자 전이가 관찰되었다.

순환전압전류법(CV)에 의해 산화-환원 전위를 측정하였으며, 그 결과는 Table 3에 요약하였다. 반파전위 ( $E_{1/2}$ )는 양극 전위( $E_c$ )와 음극 전위( $E_a$ )의 평균 값으로 구하였다. 첫번째 피크 전위( $E_{1/2}^1$ )는 OMTTF/OMTTF $^{\cdot+}$ , 두번째 피크 전위( $E_{1/2}^2$ )는 OMTTF $^{\cdot+}$ /OMTTF $^{2+}$  산화-환원 쌍에 대한 전위이다. 합성한 금속-OMTTF의 피크 전위( $E_{1/2}^1$  및  $E_{1/2}^2$ )는 OMTTF 분자에 비해 다소 음의

Table 3. The peak potential values ( $E_p$ ) versus Ag/Ag $^+$  in cyclic voltammograms for OMTTF metal compounds (DMF solution)

Compound	$E_{pc}$ (V)	$E_c$ (V)	$E_{pa}$ (V)	Process
OMTTF	0.15	0.18	0.20	OMTTF $^{\cdot+}$ /OMTTF
	0.41	0.44	0.47	OMTTF $^{\cdot+2+}$ /OMTTF $^{\cdot+}$
(OMTTF) $_2$ AuCl $_4$	-0.10	-0.06	-0.03	OMTTF $^{\cdot+}$ /OMTTF
	0.18	0.21	0.24	OMTTF $^{\cdot+2+}$ /OMTTF $^{\cdot+}$
(OMTTF) $_2$ PtCl $_6$	-0.08	-0.04	-0.01	OMTTF $^{\cdot+}$ /OMTTF
	0.18	0.21	0.24	OMTTF $^{\cdot+2+}$ /OMTTF $^{\cdot+}$
(OMTTF) $_2$ IrCl $_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-0.01	0.02	0.05	OMTTF $^{\cdot+}$ /OMTTF
	0.27	0.29	0.31	OMTTF $^{\cdot+2+}$ /OMTTF $^{\cdot+}$
(OMTTF) $_2$ OsCl $_6 \cdot \text{THF}$	-0.01	0.02	0.04	OMTTF $^{\cdot+}$ /OMTTF
	0.26	0.29	0.32	OMTTF $^{\cdot+2+}$ /OMTTF $^{\cdot+}$

값에서 관찰되었다. OMTTF 분자보다는 금속-OMTTF 화합물에서 OMTTF가 쉽게 산화됨을 보여준다. OMTTF<sup>•+</sup> 양이온 라디칼의 안정성은  $E_{1/2}$ 와  $E_{1/2}$ 의 차이와 연관된 것으로 추정할 수 있으며, Vhodorkovsky<sup>12</sup> 등은 이것을 구체화하여  $\log K - E_{1/2}^{\text{Ox}} - E_{1/2}^{\text{Red}}$  0059 V 식으로 나타내었다. 위의 식으로부터 구한 TTF의  $\log K = 3.90$ , BEDTTF는  $\log K = 2.03$ , 그리고 OMTTF는  $\log K = 4.41$  이었다. 즉, OMTTF<sup>•+</sup>이 TTF<sup>•+</sup> 및 BEDTTF<sup>•+</sup> 양이온 라디칼보다 안정함을 보여준다. 이러한 결과는 TTF 및 BEDTTF가 부분적으로 산화된 반면, 본 실험에서 구한 OMTTF-금속 화합물 내에서는 OMTTF가 완전히 이온화되어 OMTTF<sup>•+</sup>으로 존재하는 근거를 제공하여 준다.

## 결 론

OMTTF와 수소염화금속(Au, Pt, Ir, Os) 화합물로부터 (OMTTF)AuCl<sub>4</sub>, (OMTTF)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, (OMTTF)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O 및 (OMTTF)OsCl<sub>4</sub> · THF를 합성하였다. 이들 화합물 내에서 OMTTF는 완전히 산화되어 OMTTF<sup>•+</sup> 양이온 라디칼로 존재하였다. 이러한 전자주게의 산화 상태는 전자주게 양이온 라디칼의 안정성과 관계가 있음을 알 수 있었다. 합성된 OMTTF-금속 화합물은 모두 부도체 영역의 전기전도도를 나타내었으며, 고체 격자 내에서 OMTTF<sup>•+</sup>의 겹침 현상이 효과적으로 이루어지지 않은 것으로 추정되었다. 이러한 결과는 단결정 X-선 결정 구조에 의해 확인하여야 할 것이다.

본 연구는 한국과학재단 복직기초연구(2001-1-12200-001-1) 지원으로 수행되었음.

## 인 용 문 헌

1. Hatfield, W. E. *Molecular Metals*; NATO Conference Series, Plenum Press: New York, 1979.

2. (a) Kim, Y. I.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *188*, 15. (b) Kim, Y. I.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189*, 237. (c) Kim, Y. I.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 261. (d) Kim, Y. I.; Choi, S. N.; Jung, W. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1994**, *15*, 465. (e) Jeong, C. K.; Kim, Y. I.; Choi, S. N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, *17*, 1061. (f) Kim, M. K.; Kim, Y. I.; Moon, S. B.; Choi, S. N. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1996**, *17*, 1167. (g) Park, E. J.; Lee, H. W.; Kim, Y. I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1997**, *18*, 1308. (h) Jeong, C. K.; Kim, Y. I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, *20*, 1509.
3. Moon, S. B.; Kim, Y. I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1995**, *16*, 511.
4. Wudl, F.; Smith, G. M.; Hafnagel, E. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1453.
5. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Eds.; John Wiley Sons, Inc: 1999.
6. Figgis, B. N.; Lewis, J. *The Magnetic Properties of Transition Metal Complexes in Prog. Inorg. Chem.* **1964**, *6*, 37.
7. Inoue, M.; Inoue, M. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1043.
8. Komatsu, T.; Sato, H.; Nakamura, T.; Matsukawa, N.; Yamochi, H.; Saito, G.; Kusunoki, M.; Sakaguchi, K.; Kagoshima, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2233.
9. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds Fourth ed.* Jon-Wiley & Sons: New York, 1976.
10. Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thom, R. J.; Cahson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo, M. H. *Organic Superconductors*; Prentice Hall: 1992.
11. Torrance, J. B.; Scott, B. A.; Welber, B.; Kaufman, F. B.; Seiden, P. E. *Phys. Rev. B.* **1979**, *19*, 730.
12. Vhodorkovsky, V.; Edzina, A.; Neilands, O. *J. Mol. Elect.* **1989**, *5*, 33.