

지금까지 발견된 가장 짧은 금속-금속 결합 길이를 갖는 착물 :

이핵 크로뮴 다이아자디엔 착물의 분자 구조와 전자 구조

Kevin A. Kreisel,‡,§ Glenn P. A. Yap,‡ Olga Dmitrenko,‡ Clark R. Landis,\*,§ and Klaus H. Theopold\*,‡

*Department of Chemistry and Biochemistry, University of Delaware, Newark, Delaware 19716, and Department of*

*Chemistry, University of Wisconsin*s*Madison, Madison, Wisconsin 53706*

Received August 23, 2007; E-mail: landis@chem.wisc.edu; theopold@udel.edu

번역: 2002076012 화학교육과 이동관

이핵 크로뮴 착물은 매우 짧은 4중 결합 길이(*Å*)와 특이한 결합 강도2로 다중 금속-금속 결합 착물에 있어서 특별한 위치를 가지고 있다.1 최근의 Power 교수 등의 연구와 전산 연구 등의 발달로 극한 구조를 갖는 낮은 원자가의 금속 착물(와 구조를 갖는 금속 착물)3들에 대한 다양한 연구가 진행되었으며, 그 결과 4차 이상의 금속-금속 결합 차수를 가진 물질을 합성해 낼 수 있게 되었다. 이를 토대로, 다이아자디엔(-다이이민)이 배위된 크로뮴 착물에 대한 화학을 탐구할 수 있게 되었다. 우리는 이에 대한 연구 과정 중, 크로뮴-크로뮴 간의 결합 길이가 매우 짧은 착물을 발견할 수 있었다. 이는 실제로 Cotton의 FSR(formal shortness ratio : 형식 짧음 비)로 알려진 관점에서, 지금까지 알려진 화학 결합 중 가장 짧은 결합 길이를 갖는다( FSR(N2) =0.786 과 비교해 볼 때 FSR(2)=0.760 이다. )2a.

이 물질에 대한 연구는 도식1에 나타난 바와 같이에 와 를 녹인 THF 용액을 천천히 가해줌으로써 합성되는 짙은 녹색의 합성으로 시작되었다. 1은 크로뮴-크로뮴 사이의 결합 길이가 3.431(1)*Å*인 이합체(이다. 2당량의 의 용액을 사용하여 1을

§ University of WisconsinsMadison.

‡ University of Delaware.



**그림 1 : 2의 분자 구조(30% 확률 수준) 선택된 몇몇 원자의 거리(*Å)*와 각도(도)는 다음과 같다 : Cr(1)-Cr(1A), 1.8028(9); Cr-(1)-N(1), 1.914(2); Cr(1)-N(2), 1.913(2); N(1)-C(13), 1.373(3); N(2)-C(26), 1.362(3); C(13)-C(13A), 1.345(5); C(26)-C(26A), 1.354(5); N(1)-Cr(1)-N(2), 150.58(9); N(1)-Cr(1)-Cr(1A), 104.78(6); N(2)-Cr(1)-**

**Cr(1A), 104.63(6); N(1)-Cr(1)-Cr(1A)-N(1A), 17.74(6); N(2)-Cr(1)-Cr(1A)-N(2A), 15.82(6).**



도식 1 : 의 준비

하룻밤동안 섞으면 녹색으로 환원된다. 톨루엔-과 혼합된 이 물질의  스펙트럼의 결과는 반자성 스펙트럼으로 0~8ppm 사이에 뾰족한 공명이 관찰되었으며, 0~70℃ 사이의 온도에 의한 이동은 무시할 수 있다. 결정은 -30℃에서 묽힌  용액 속에서 얻어졌으며, 붉은 색과 녹색의 이색성을 갖는  (2) 결정이 얻어졌다. X-ray 산란으로 얻은 결정의 구조는 그림 1과 같다. 2의 각 크로뮴을 둘러 싼 원소들의 기하 구조는, 크로뮴에 인접한 두 개의 서로 다른 다이아자디엔 리간드가 붙어 있는 두 개의 질소 원자가 금속 원소에 배위한 삼각 평면 구조를 가지고 있다. 크로뮴과 질소의 결합 길이는 1.913(2)와 1.914(2)*Å*이며, 질소(1)-크로뮴(1)-질소(2)의 결합각은 150.58(9)°로 일반적인 특징을 띤다. 가장 주목할 만한 점은 2의 크로뮴-크로뮴 간의 결합길이로, 1.8028(9) *Å*이며, 지금까지 알려진 물질들에 비해 극도로 짧다.4

 스펙트럼의 결과로, 평면 구조가 아닌 의 중심 구조로 인해 카이랄성의 2는 네 개의 독특한 메틸 그룹과 두 개의 메틴 양성자들이 아이소프로필 그룹과 결합되어 있음을 알 수 있다. 그러나 실온에서는 단지 두 개의 와 하나의  공명 만이 관찰되었다. 이는 아마도 꼬인 형태를 가진 금속-금속 결합의 두 가지 거울상 이성질체 사이에 일어나는   시간 척도 상의 유동적인 상호 전환과 낮은 장벽에 기인한다. 이러한 영향으로 -70~25℃ 사이의 저온 스펙트라는 세 개의 메틸 공명(1:1:2 비율)과 두 개의 메틴 공명으로 decoalescence 현상이 나타났다. 아마도, 두 개의 공명은 우연히 중복되었거나 특정 온도에 따른 의존성이 없을 것을 보인다.

다이이민과 리간드를 포함하고 있는 다른 이민5의 산화-환원 반응의 모호함으로, 2의 크로뮴은 형식적으로 로 배위되었을 것이며, 은 1가 음이온을 가진 중심 리간드의 라디칼 리간드를, 는 중성의 다이이민 리간드를 배위할 것이다. 긴 결합 거리(1.373(3) 과 1.362(3)*Å*)과 짧은 결합 거리(1.345(5) 와 1.354(5)*Å*)는 축소된 다이이민 리간드와 일관된 연관성을 가진다.6

 2의 상세한 전자 구조에 대해서는 DFT 연산을 사용하였으며, BLYP/6-311g 수준의 수소가 치환된  모델을 사용



그림 2 : 2(굵은 글씨)와 2’(이탤릭 체) 결합길이(*Å*)와 NBT 분석에 의한 2’(B)의 유효 결합 차수



그림 3 : 2’의 분자 궤도

하였다(즉 2’). 기하 구조의 최적화는 X-ray 결과인 그림 1의 결합 길이를 사용하여 모델링 하였다.(그림 2의 구조 A 참고) 또한 닫힌 껍질의 단일항 바닥 상태의 스핀-금지와 스핀-허용이 포함된 연산은 관찰된 2의 반자기성을 띠는 점과 일치한다.(위 참고) 빠른 계산 결과를 얻기 위한 모델은 완전히 평면 구조이나, 중심의 는 그렇지 않다. 이 편차는 아마도 2’에는 결여된 그룹의 입체적 영향 때문으로 추측된다. 이리하여, 전체 분자에 적용된 ONIOM 최적화에 따른 각도는 12.2°이며, 2(16.8°)와 의 결합 길이 1.790*Å*으로 볼 때 합리적인 결과임을 알 수 있다.

계산의 결과로 2’의 HOMO는 대부분 리간드를 기반으로 하고 있으며, 다이이민 리간드의 결합과 반결합이 참여하는 것을 알 수 있다(그림 3). HOMO-1 부터 HOMO-5까지는 중요한 금속-금속 결합을 보여주지만, LUMO, LUMO+1와 LUMO+2는 금속-금속 간의 반결합 궤도를 보여준다(참고 자료를 볼 것.). HOMO-3는 -결합을 나타지만, HOMO-4와 HOMO-5는 -결합 특성을 보여준다. 네 번째 결합의 상호작용(HOMO-1)은 혼성에 기반한 혼성조합을 포함한다. 이는 주 혼성 축이 다른 하나(곁가지에 붙는 결합)와 평행함을 의미한다. 다섯 번째 결합의 상호작용(HOMO-2)은 상당히 높은 수준으로 비편재화 되어 있으나 다른 한편으로는 금속-금속 결합을 형성한다. 전자 밀도의 자연 결합 궤도(NBO : natural bond orbital)와 자연 편재 분자 궤도(NLMO : natural localized molecular orbital) 분석에 따른 상호작용의 해석은 일반적인 MO이론이 반영되는 것을 보여준다.

 다섯 종의 점유 분자 궤도와 결합의 특징은 금속-금속 간의 5중 결합에 대한 의문점을 생기게 한다. 높은 수준으로 편재된 HOMO-2 -꼴의 궤도가 복잡성을 증가시킨다. 좀 더 적절한 유효 결합 차수에 대해서 알아보기 위해 자연 공명 이론(NRT : natural resonance theory)을 적용한 계산이 수행되었다.9,10 강한 비편재화(다이메탈나프탈렌 정도의)와 다중 공명이 동시에 일어난다면, 5중의 결합이 일어날 것으로 기대된다. 유효 결합 차수에 대해서 그림 2(B)를 참고하기 바란다. 이러한 해석에 따르면 계산으로 얻어진 굽은 트랜스 형태의 의 값 4.64 보다 약간 작고 4중 결합보다는 약간 높은, 4.28의 결과가 얻어진다.8

결론적으로, 우리는 지금까지 알려진 가장 짧은 금속-금속 착물의 결합 길이를 측정하였다. DFT 분석에 따른 전자적 구조는 높은 차수의 금속-금속 결합을 의미한다. 비록 높은 비편재화가 루이스 구조를 어렵게 했지만, NRT와 NBO 분석이 몇몇 5중 결합의 가능성을 시사한다. 앞으로 우리는 실험과 이론적 계산을 포함한 높은 결합 차수의 금속 결합에 대한 연구를 진행할 것이다.

 **감사의 글** : 본 실험을 지원해 준 국립 과학 재단(National science foundation)에 감사 드린다(승인 번호 CHE-0616375 to K.H.T.).

**참고 자료** : 1과 2의 자세한 합성, 특징, 결정화와 2’와 2(ONIOM)의 계산 내용을 <http://pubs.acs.org> 에서 무료로 찾아볼 수 있다.

**References**

(1) (a) Peligot, E.-M. *C.R. Acad. Sci*. **1844**, *19*, 609. (b) Peligot, E.-M. *Ann.Chim. Phys*. **1844**, *12*, 528. (c) van Niekerk, J. N.; Schoening, F. R. L.*Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 35. (d) van Niekerk, J. N.; Schoening, F. R. L.*Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 501. (e) van Niekerk, J. N.; Schoening, F. R.L. *Nature* **1953**, *171*, 36. (f) Cotton, F. A.; Curtis, N. F.; Harris, C. B.;Johnson, B. F. G.; Lippard, S. J.; Mague, J. T.; Robinson, W. R.; Wood,J. S. *Science* **1964**, *145*, 1305.

(2) (a) Cotton, F. A.; Murillo, L. A.; Walton, R. A. *Multiple Bonds BetweenMetal Atoms*, 3rd ed.; Springer: Berlin, 2005. (b) Edema, J. J. H.;Gambarotta, S. *Comments Inorg. Chem.* **1991**, *11*, 195.

(3) (a) Nguyen, T.; Sutton, A. D.; Brynda, M.; Fettinger, J. C.; Long, J. G.;Power, P. P. *Science* **2005**, *310*, 844. (b) Brynda, M.; Gagliardi, L.;

Widmark, P.-O.; Power, P. P.; Roos, B. O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**,*45*, 3804. (c) Gagliardi, L. *Nature* **2005**, *433*, 848. (d) Roos, B. O. *Collect.Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 265.

(4) (a) A search of the Cambridge Structural Database gave no hits for M-Mdistances < 1.81 Å: Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380. (b)Cotton, F. A.; Koch, S. A.; Millar, M. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2084.

(5) (a) van Koten, G.; Vrieze, K. *Ad*V*. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 151. (b)Bart, S. C.; Chlopek, K.; Bill, E.; Bouwkamp, M. W.; Lobkovsky, E.;Neese, F.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 13901.

(6) (a) Muresan, N.; Chlopek, K.; Weyhermu¨ller, T.; Neese, F.; Wieghardt,K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5327. (b) Gardiner, M. G.; Hanson, G. R.;Henderson, M. J.; Lee, F. C.; Raston, C. L. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2456.

(7) The calculations were preformed using Gaussian 03 software: Frisch, M.J.; et al. *Gaussian 03*, revision B.05; Gaussian, Inc.: Pittsburg, PA, 2003(see Supporting Information for complete citation).

(8) Landis, C. R.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7335.

(9) Glendening, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.;

Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. *NBO 5.0*, version g;

Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI,

2001.

(10) Weinhold, F.; Landis, C. *Valency and Bonding: A Natural Bond OrderDonor-Acceptor Perspecti*V*e*; Cambridge University Press: Cambridge,2005; p 32.

<참고 자료>

1. 위 논문의 보도 기사 :

|  |
| --- |
| http://gift.kisti.re.kr/data/file/GTB/brmdolee/brmdolee_1194540282043.jpg |

금속-금속 간 다중결합으로는 가장 짧은 다중결합으로 이루어진 화합물이 미국 델라웨어대학(University of Delaware) 클라우스 H. 테오폴드(Klaus H. Theopold)교수 연구진에 의해 발견되었다. 미국화학회저널(Journal of the American Chemical Society) 온라인 속보판((J. Am. Chem. Soc., DOI: 10.1021/ja076356t)을 통해 공개된 테오폴드 교수의 연구보고서에 따르면 그의 대학원생 켈빈 A. 크리젤(Kevin A. Kreisel)이 크롬 중합촉매에 산화상태(oxidation state)를 확인하는 연구를 진행하던 중 우연히 발견했다.

두 전이금속 원소 사이를 이어주는 다중결합의 세계만큼 무기화학자들에 지적호기심을 강하게 자극하는 연구 주제도 드물 것이다. 1960년대 초까지만 해도 화학자들은 대부분 삼중결합이 다중결합의 한계일 것이라고 생각했었다. 하지만 1964년 레늄(Rhenium) 원자 사이에 사중결합(quadruple bond)이 존재하는 [Re2Cl8]2- 이온이 미국 텍사스 A&M 대학의 F. 앨버트 코튼(Flank Albert Cotton) 교수에 의해 발견되면서 과학자들의 통념을 바뀌기 시작 했다.

테오폴드 연구진이 발견한 화합물은 크롬 원자 두 개가 오중결합(quintuple)에 의해 연결된 화합물이다. 이 화합물의 Cr-Cr 사이의 결합길이는 1.8028 Å으로 지금까지 확인된 전이금속간 다중결합으로는 제일 짧은 것이다. 이번 발견 이전의 최고 기록은 코튼 교수가 1972년 발견한 Cr-Cr 사중결합 화합물의 1.828 Å이었다. 코튼 교수가 발견한 이 화합물은 Cr-Cr 결합을 중심축으로 메톡시페닐 리간드(methoxyphenyl ligand) 4개가 바람개비 날개처럼 배열되어 있는 구조를 가지고 있다.

테오폴드 연구진이 발견한 화합물은 현존하는 가장 짧은 금속-금속 간 다중결합을 가진 화합물이긴 하지만 최초로 발견된 오중결합 화합물은 아니다. 최초의 오중결합 화합물은 2005년 미국 캘리포니아주립대학 필립 P. 파워(Philip P. Power) 교수가 발견한 Cr-Cr 오중결합 화합물로 두 크롬 원자 사이의 결합길이는 1.8351 Å 이고 결합차수(bond order)는 3.52였다.[[GTB2005091720](http://klic.yeskisti.net/trend/linking/detail.jsp?cn=GTB2005091720&dbt=GTB&org_code=O260&site_code=SS22&service_code=01)] 테오폴드 연구진은 최초의 오중결합 화합물을 발견하는 영광스러운 기회는 놓쳤지만 결합길이가 더 짧고, 결합차수도 4.28로 높은 화합물을 발견했다. 테오폴드 연구진의 이번 성과는 코튼 교수의 기록에서 0.025 Å의 결합길이를 단축한 것에 불과하지만 두 개의 원자가 서로 접근할 수 있는 한계가 있음을 고려할 때 중요한 발견임에 틀림없다.

테오폴드 연구진이 발견한 화합물은 중심핵을 이루는 각 크롬 원자가 디아자다이엔 리간드(diazadiene ligand)에 질소원자 2개와 배위결합을 형성하고 있다. 디아자다이엔 리간드는 입체장애(steric hindrance)가 크게 나타나는 디이소프로필페닐 작용기가 포함하고 있다. 리간드는 크롬 원자간 결합을 클립처럼 단단하게 고정시킴은 물론이고 크롬 원자가 서로 더 가깝게 위치할 수 있도록 도와주는 것으로 보인다.

테오폴드 교수와 파워 교수 모두 결합길이 1.8 Å 이하의 금속-금속 간 다중결합 화합물의 발견하기를 갈망하고 있을 것이다. 단순히 특별한 목적도 없이 지적 호기심이나 기록 갱신을 위해 경쟁심을 불태우며 새로운 화합물을 합성하고 있을지도 모른다. 하지만 새로운 화합물의 발견은 현존하는 물질에선 기대할 수 없었던 새로운 물성의 세계로의 길을 여는 열쇠이기 때문에 이러한 발견들이 미래를 위해 어떤 밑거름이 될지는 모르는 일이다. 금을 만들려고 했지만 만들지 못한 연금술사들이 현대 화학에 지대한 공헌을 했듯이 말이다.

2. 필립 P. 파워 교수의 금속원자간 4중 결합 :

|  |
| --- |
| power.gif |

금속원자 사이에 5중 결합(quintuple bond)을 가지고 있는 안정한 화합물이 미국 캘리포니아주립대학(University of California, Davis) 필립 P. 파워(Philip P. Power) 교수 연구진에 의해 발견되었다. 이번 발견은 [Re2Cl8]2­ 이온에 금속원자간 4중 결합(quadruple bond)이 존재한다는 1964년 텍사스 A&M 대학(Texas A&M University) F. A. 코튼(F. Albert Cotton) 교수의 발견 이후 무기화학계의 가장 인상적인 발견 중에 하나가 될 것이다.

2005년 9월 22일 온라인판 사이언스(Science)저널을 통해 공개된 연구보고서(dx.doi.org/10.1126/science.1116789)에 따르면 파워 교수 연구진은 디크롬 착화합물(dichromium complex)을 구성하는 크롬 원자 사이에 5중 결합이 존재한다는 증거를 포착했다.(그림 1) 연구진이 5중 결합을 발견한 크롬 착화합물은 크롬 원자 2개와 페닐 그룹 3개가 직렬로 연결된 터페닐 리간드(terphenyl lignad) 2분자로 이루어져 있다. 착화합물의 중심은 크롬원자 이합체(dimer)로 이루어져 있으며 크롬원자 사이에 5중 결합이 존재한다. 이 착화합물은 공기나 수분에 매우 민감한 암적색 결정으로 200 °C 정도까지 안정한 상태를 유지할 수 있다.

파워 연구진은 두 크롬(I) 원자는 3d5 전자배치(electron configuration)를 가지고 있으며 5개의 전자쌍을 공유하고 있다고 생각하고 있다. 하지만 파워 교수 연구진은 중심 크롬 이합체의 결합 양식을 5중 결합 이라고 표현하는데 신중한 입장을 가지고 있다. 이는 실제 이 화합물의 실제 결합차수가 5 이하일 가능성이 있기 때문이다. 금속간 5중 결합은 40년전 금속간 4중 결합을 처음 발견한 코튼 교수도 예측하지 못한 것이어서 과학자들 사이에 커다란 논쟁거리가 될 전망이다.

전이금속 다중결합(transition-metal multiple bonding)에 대한 이론적 계산 연구분야 전문가로 알려져 있는 미국 위스콘신대학(University of Wisconsin) 프랑크 A. 웨인홀드(Frank A. Weinhold) 교수와 클락 R. 랜디스(Clark R. Landis) 교수는 이번 연구결과가 안정한 다중결합 화합물의 이론적 연구결과의 진위를 가려줄 실험적 증거를 제시해 줄 것이기 때문에 중요한 의미를 가지며, 파워 교수 연구진이 5중 결합 착화합물로부터 얻은 구조적, 자기적, 분광학적 결과들은 이론적으로 예측된 값과 비교적 잘 일치하고 있다고 말했다.

3. 비교.

 

1964년 코튼 연구팀이 발견한 2005년 파워 연구팀이 발견한

 금속-금속 4중 결합 착물. 금속-금속 5중 결합 착물.



2007년 테오폴드 연구팀이 발견한

금속-금속 5중 결합 착물.

참고 자료 출처 : KISTI 글로벌동향브리핑(http://www.yeskisti.net)