



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0131425
(43) 공개일자 2015년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 15/00 (2006.01) *C01B 31/02* (2006.01)

C07F 13/00 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0057602

(22) 출원일자 2014년05월14일

심사청구일자 2014년05월14일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 11호 12 (송도동)

(72) 발명자

이창연

대전 유성구 배울2로 78, 602동 901호 (관평동, 운암네오미아)

(74) 대리인

차준용

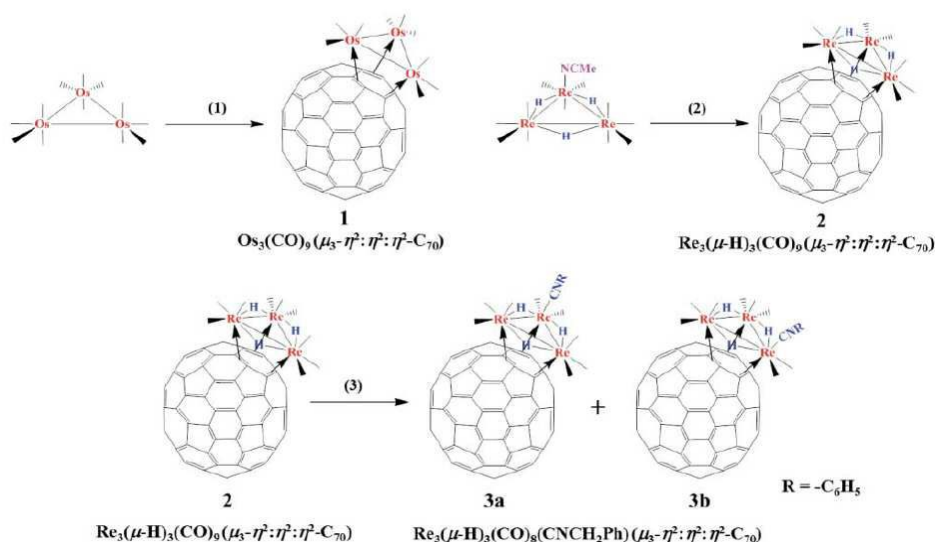
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 C₇₀-금속클러스터 복합체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 C₇₀-금속클러스터 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 C₇₀-금속클러스터 복합체는 우수한 전기화학적 특성을 나타내어 차세대 전자재료로 이용할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



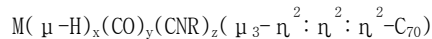
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는, C₇₀-금속클러스터 복합체.

[화학식 1]



상기 M은 오스뮴(Os) 또는 레늄(Re)이고,

상기 R은 C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₆~C₂₀의 아릴기이며,

상기 x는 0~3, y는 0~9, 및 z는 0~9의 정수이다.

청구항 2

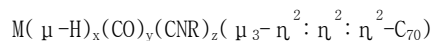
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 Os₃(CO)₉(μ₃-η²:η²:η²-C₇₀), Re₃(μ-H)₃(CO)₉(μ₃-η²:η²:η²-C₇₀) 및 Re₃(μ-H)₃(CO)₈(CNCH₂Ph)(μ₃-η²:η²:η²-C₇₀)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, C₇₀-금속클러스터 복합체.

청구항 3

금속(M)을 포함하는 화합물 및 C₇₀ 풀러렌에 용매를 가하는 단계; 및 상기 혼합용액을 가열하여 반응시키는 단계;를 포함하는, 하기 화학식 1로 표시되는, C₇₀-금속클러스터 복합체의 제조방법.

[화학식 1]



상기 M은 오스뮴(Os) 또는 레늄(Re)이고,

상기 R은 C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₆~C₂₀의 아릴기이며,

상기 x는 0~3, y는 0~9, 및 z는 0~9의 정수이다.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 용매는 메탄올, 에탄올, 아세톤, 에테르, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 테트라히드로퓨란, 트리클로로벤젠, 니트로벤젠, 벤젠 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, C₇₀-금속클러스터 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 가열은 60 내지 120℃에서 행해지는 것을 특징으로 하는, C₇₀-금속클러스터 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 1항 또는 제 2항 중 어느 한 항의 C_{70} -금속클러스터 복합체를 포함하는 유기전자소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기전자소자는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체, 유기메모리, 유기트랜지스터, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기전자소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 C_{70} -금속클러스터 복합체 및 이의 제조 방법에 관한 것입니다.

배경 기술

[0002]

풀러렌(fullerene)은 탄소 원자가 구, 타원체, 원기둥 모양으로 배치된 분자를 통칭하는 말이다. 1990년 W. 크래치머 등이 풀러렌의 생성법을 발견한 이래 이에 대한 연구가 활발해졌다. 약 50~600 토르(torr)의 헬륨 기체 안에서 흑연을 진공으로 하여 아크방전을 하여 생성한 주석의 유기용매 추출로 축구공 모양의 C_{60} 이 얻어진다. 이때 럭비공 모양의 C_{70} 및 소량이기도 하지만 보다 사이즈가 큰 C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{90} , C_{94} , C_{96} 과 같은 고차 풀러렌도 생성된다. C_{60} 풀러렌의 대량 합성에 대한 개발 이후로, 수 많은 풀러렌 유도체가 제조되었고, 새로운 나노물질 및 나노소자를 개발하기 위해 특성화되었다. 최근에는 알칼리금속을 도입한 금속풀러렌이 종래의 유기물 초전도체보다 높은 온도에서 초전도성을 나타내서 주목을 받고 있다. 금속풀러렌은 특별한 전자 성질을 갖고 있어 나노 데이터 저장 재료로서 전자 산업 분야에서 많은 관심을 끌고 있다. 그 중, 외부 면의 금속풀러렌(exohedral metallofullerene)이 C_{60} 의 화학적 및 물리적 특성에 대한 금속 배위의 효과로 인해 상당한 관심을 끌었다. 특히, 페이스-캡핑(face-capping) 및 금속클러스터와 C_{60} 사이의 시클로헥사트리엔-유사(cyclohexatriene-like) 결합 모드를 포함하는, C_{60} -금속클러스터 복합체는 강력한 열적 및 전기화학적 안정성 뿐만 아니라, C_{60} 및 금속클러스터 중심 사이에 강한 전기적 상호작용을 가능하게 하였다. 그러나, C_{60} -금속클러스터 복합체와는 대조적으로, C_{70} -금속클러스터 복합체에 대한 연구는 거의 진행되지 않았으며, 이의 전기화학적 특성은 지금까지 밝혀지지 않았다.

[0003]

따라서, 전자소자로의 응용을 위한 C_{70} -금속클러스터 복합체, 이의 제조방법 및 이의 전기화학적 특성에 대한 연구의 필요성이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004]

(특허문헌 0001) KR 10-2009-0032072

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

본 발명자들은 전자소자로의 응용을 위한 풀러렌-금속클러스터 복합체에 대해 탐색하던 중 C_{70} -금속클러스터 복합체가 우수한 전기화학적 특성을 나타내어 차세대 전자재료로 이용할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하였다.

[0006]

따라서, 본 발명은 전자소자로의 응용을 위한 C_{70} -금속클러스터 복합체 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서,
- [0008] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는, C₇₀-금속클러스터 복합체를 제공한다.
- [0009] [화학식 1]
- [0010]
$$M(\mu-H)_x(CO)_y(CNR)_z(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})$$
- [0011] 상기 M은 오스뮴(Os) 또는 레늄(Re)이고,
- [0012] 상기 R은 C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₆~C₂₀의 아릴기이며,
- [0013] 상기 x는 0~3, y는 0~9, 및 z는 0~9의 정수이다.
- [0014] 또한, 본 발명은
- [0015] 금속(M)을 포함하는 화합물 및 C₇₀ 풀러렌에 용매를 가하는 단계; 및 상기 혼합용액을 가열하여 반응시키는 단계;를 포함하는, 상기 화학식 1로 표시되는, C₇₀-금속클러스터 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 C₇₀-금속클러스터 복합체를 포함하는 유기전자소자를 제공한다.
- [0017] 이하 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0018] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는, C₇₀-금속클러스터 복합체를 제공한다.
- [0019] [화학식 1]
- [0020]
$$M(\mu-H)_x(CO)_y(CNR)_z(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})$$
- [0021] 상기 M은 오스뮴(Os) 또는 레늄(Re)이고,
- [0022] 상기 R은 C₁~C₂₀의 알킬기 또는 C₆~C₂₀의 아릴기이며,
- [0023] 상기 x는 0~3, y는 0~9, 및 z는 0~9의 정수이다.
- [0024] 또한, 본 발명은
- [0025] 금속(M)을 포함하는 화합물 및 C₇₀ 풀러렌에 용매를 가하는 단계; 및 상기 혼합용액을 가열하여 반응시키는 단계;를 포함하는, 상기 화학식 1로 표시되는, C₇₀-금속클러스터 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 상기 화학식 1의 화합물은 Os₃(CO)₉(μ₃-η²:η²:η²-C₇₀), Re₃(μ-H)₃(CO)₉(μ₃-η²:η²:η²-C₇₀) 및 Re₃(μ-H)₃(CO)₈(CNCH₂Ph)(μ₃-η²:η²:η²-C₇₀)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 아세톤, 에테르, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 테트라히드로퓨란, 트리클로로벤젠, 니트로벤젠, 벤젠 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이 바람직하고, 클로로벤젠인 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 가열은 60 내지 120℃에서 행해지는 것이 바람직하고, 본 발명의 일 실시예에 따라 80℃에서 행해지는 것이 더욱 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 때, 반응시간은 1~5시간, 바람직하게는 1~3 시간으로 한다.
- [0029] 또한, 본 발명은 상기 C₇₀-금속클러스터 복합체를 포함하는 유기전자소자를 제공한다.
- [0030] 상기 유기전자소자는 유기발광소자, 유기태양전지, 유기감광체, 유기메모리, 유기트랜지스터, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따른 풀러렌-금속클러스터 복합체는 C_{70} -금속(Os, Re)클러스터를 이용하여 제조됨으로써 전기화학적 특성이 우수하여 차세대 전자재료로 이용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명에 따른 C_{70} -금속클러스터 복합체 제조방법의 개략적인 과정을 나타내는 도이다.

도 2는 실시예 1-1에 따라 제조된 $Os_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})$ 의 ^{13}C NMR 측정 결과를 나타내는 도이다. 여기서 2(a)는 카보닐(carbonyl) 영역 및 2(b)는 sp^3 탄소 영역을 나타낸다.

도 3은 실시예 1-2에 따라 제조된 $Re_3(\mu-H)_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})$ 의 (a) 1H NMR 측정 결과, 및 ^{13}C NMR 측정 결과의 (b) 카보닐(carbonyl) 영역 및 (c) sp^3 탄소 영역을 나타내는 도이다.

도 4는 실시예 1-3에 따라 제조된 $Re_3(\mu-H)_3(CO)_8(CNCH_2Ph)(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})$ 의 1H NMR 측정 결과의 (a)는 메틸렌(methylene) 영역 및 (b) 수소 영역을 나타내는 도이다.

도 5는 실시예 1-3에 따라 제조된 $Re_3(\mu-H)_3(CO)_8(CNCH_2Ph)(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})$ 의 ^{13}C NMR 측정 결과의 (a) 카보닐(carbonyl) 영역 및 (b) sp^3 탄소 영역을 나타내는 도이다.

도 6은 실시예 1-1에 따라 제조된 $Os_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})$ 및 실시예 1-2에 따라 제조된 $Re_3(\mu-H)_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})$ 의 순환전압전류법 측정 결과를 나타내는 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0034] 실시예 1. C_{70} -금속클러스터 복합체의 제조

[0035] 1-1. $Os_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})$ 의 제조

[0036] 0.071mmol, 65mg의 $[Os_3(CO)_{12}]$ 을 디클로로메탄/아세트니트릴 50/4mL에 녹인 용액에 0.156mmol, 12mg의 Me_3NO 무수물이 용해된 아세트니트릴(acetonitrile) 3mL 용액을 방울방울 가한 후, 상기 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 그 후, 진공상태에서 용매를 제거하고, 남은 잔해물을 다시 5mL의 클로로벤젠에 용해하였다. 생성된 황색 용액을 0.060mmol, 239mg의 풀러렌(C_{70})이 녹아있는 50mL 클로로벤젠에 방울방울 가하고 80℃에서 30분 동안 반응시켰다. 이 용액을 진공 하에서 10mL로 농축시킨 후, 90분 동안 환류하에 가열하였다. 모든 용매를 진공 하에서 제거하고, 남은 잔해물을 컬럼크로마토그래피로 정제하여 적갈색의 0.006mmol, 11mg $[Os_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})]$ (11%)를 제조하였다 (도 1 참조).

[0037] 상기 제조된 $[Os_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})]$ 의 IR, ^{13}C NMR 및 MS 데이터를 하기에 나타내었다.

[0038] IR (CS_2)v(CO) 2082(s), 2046(vs), 2016 (m), 2002(m), 1984(sh) cm^{-1} ;

[0039] ^{13}C NMR (σ -디클로로 벤젠- d_2 , 298 K) δ 176.1(s, 6CO), 175.6(s, 3CO). 여기서, C_{70} 리간드에 있는 unbounded sp^2 탄소로부터의 ^{13}C NMR 신호는 용매 신호, 58.2(2C, C_{70} 의 sp^3 탄소), 54.8(2C, C_{70} 의 sp^3 탄소), 51.0(2C, C_{70}

의 sp^3 탄소)와 중첩되어 할당 할 수 없다;

[0040] MS (FAB⁺) m/z 1763 (M⁺).

[0041] **1-2. $Re_3(\mu-H)_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})$ 의 제조**

[0042] 0.167mmol, 151.7mg의 $[Re_3(\mu-H)_3(CO)_{11}(NCMe)]$ 및 0.0833mmol, 60mg의 풀러렌(C_{70})을 60mL 클로로벤젠에 녹인 용액을 3시간 동안 환류하에 가열하였다. 그 후, 용매를 진공 하에 제거하고, 남은 잔해물을 컬럼크로마토그래피로 정제하여 적갈색의 0.0413mmol, 63.3mg $[Re_3(\mu-H)_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})]$ (48%, $R_f=0.9$)를 제조하였다 (도 1 참조).

[0043] 상기 제조된 $[Re_3(\mu-H)_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})]$ 의 IR, 1H NMR, ^{13}C NMR 및 MS 데이터를 하기에 나타내었다.

[0044] IR (CS_2)v(CO) 2074(s), 2048(s), 2008(m), 1987(m), 1927(m) cm^{-1} ;

[0045] 1H NMR (400 MHz, $CS_2/ext.CD_2Cl_2$, 298K)-16.1(s), -16.3;

[0046] $^{13}C(^1H)$ NMR (100 MHz, $CS_2/ext.CD_2Cl_2$, 298K) 184.9(s, 2CO), 183.8(1CO), 182.6(2CO), 182.5(2CO), 182.2(2CO), 159.5(1C), 154.6(2C), 152.8(1C), 152.1(2C), 152.0(2C), 150.8(2C), 150.6(2C), 150.4(2C), 150.2(2C), 150.0(1C), 149.5(2C), 149.3(2C), 149.1(1C), 148.9(2C), 148.4(2C), 148.0(2C), 147.9(2C), 147.5(2C), 147.4(2C), 147.2(2C), 147.1(2C), 146.6(2C), 146.0(2C), 145.6(2C), 145.0(2C) 144.4(2C), 144.1(2C), 143.4(2C), 143.3(2C), 133.3(2C), 132.3(2C), 132.1(2C), 130.9(2C), 129.8(2C), 75.9(2C, C_{70} 의 sp^3 탄소), 74.5(2C, C_{70} 의 sp^3 탄소), 72.6(2C, C_{70} 의 sp^3 탄소);

[0047] MS (FAB⁺) m/z 1656 (M⁺).

[0048] **1-3. $Re_3(\mu-H)_3(CO)_8(CNCH_2Ph)(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})$ 의 제조**

[0049] 상기 실시예 1-2에서 제조한 0.0196mmol, 30mg의 $[Re_3(\mu-H)_3(CO)_9(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})]$ 및 0.0392mmol, 14.4mg의 $Ph_3P=NCH_2Ph$ 을 20mL 클로로벤젠에 녹인 용액을 3.5시간 동안 실온에서 교반하였다. 그 후, 용매를 진공 하에 제거하고, 남은 잔해물을 컬럼크로마토그래피로 정제하여 적갈색의 0.0103mmol, 16.7mg $[Re_3(\mu-H)_3(CO)_8(CNCH_2Ph)(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})]$ (53%, $R_f=0.5$)를 제조하였다 (도 1 참조).

[0050] 상기 제조된 $[Re_3(\mu-H)_3(CO)_8(CNCH_2Ph)(\mu_3-\eta^2:\eta^2:\eta^2-C_{70})]$ 의 IR, 1H NMR 및 MS 데이터를 하기에 나타내었다.

[0051] IR (CS_2)v(NC) 2178(m); v(CO) 2060(vs), 2043(s), 2011(s), 1986(m), 1971(s), 1964(m) cm^{-1} ;

[0052] 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298K) Major isomer: 7.6-7.3(m, 5H), 5.20(s, 2H), -15.6 (s, 1H), -15.8(s, 1H) -16.2(s, 1H), Minor isomer: 7.6-7.3(m, 5H), 5.17(s, 2H), -15.8(s, 2H), -16.0(s, 1H);

[0053] MS (FAB⁺) m/z 1744 (M⁺).

[0054] **실험예 1. C_{70} -금속클러스터 복합체에 대한 분광학적 분석결과**

[0055] 1-1. $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 ^{13}C NMR 측정 결과

[0056] 상기 실시예 1-1에 따라 제조된 $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 ^{13}C NMR 측정 결과를 도 2에 나타내었다. 여기서 2(a)는 카보닐(carbonyl) 영역 및 2(b)는 sp^3 탄소 영역을 나타낸다.

[0057] 도 2(a)에 나타난 바와 같이, 카보닐(CO) 영역에서 δ 176.1 및 175.6에 해당하는 두 개의 피크가 2:1의 강도 비율로 나타났다. 이 결과는 $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{70})$ 화합물 내에 두 개의 다른 형태의 $\text{Os}_3(\text{CO})_3$ 가 존재하여, 각 금속 중심에서 빠른 국소적 평형(local equilibration) 상태인 것으로 추정된다. 그러나, 도 2(b)에 나타난 바와 같이, sp^3 탄소 영역에서는 δ 58.2, 54.8, 및 51.0에 해당하는 세 개의 피크가 1:1:1의 강도 비율로 나타났다. 이것은 배워된 6개의 탄소에 해당된다. 상기 결과로부터 Os_3 클러스터가 C_8 대칭성을 갖기 위해 C_{70} 내의 중심축 근처의(near-polar) C_6 고리에 결합되어 있다는 것을 알 수 있다.

[0058] 1-2. $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 ^1H NMR 및 ^{13}C NMR 측정 결과

[0059] 상기 실시예 1-2에 따라 제조된 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 ^1H NMR 측정 결과를 도 3(a)에 나타내었고, ^{13}C NMR 측정 결과를 도 3(b) 및 3(c)에 나타내었다. 여기서 3(b)는 카보닐(carbonyl) 영역 및 3(c)는 sp^3 탄소 영역을 나타낸다.

[0060] 도 3(a)에 나타난 바와 같이, ^1H NMR 스펙트럼에서 δ -16.1 및 -16.3에 해당하는 두 개의 피크가 1:2의 강도 비율로 나타났다. 이 결과는 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{70})$ 화합물 내에 두 개의 다른 형태의 수소가 존재함을 나타낸다.

[0061] 도 3(b)에 나타난 바와 같이, ^{13}C NMR 스펙트럼의 카보닐 영역에서는 δ 184.9, 183.8, 182.6, 182.5 및 182.2에 해당하는 다섯 개의 피크가 아홉 개의 카보닐에 대해 2:1:2:2:2의 강도 비율로 나타났다. 이 결과는 각 레늄(Re) 원자에 있는 세 개의 카보닐기의 빠른 국소적 3-회전(3-fold rotation)이 없음을 나타낸다.

[0062] 또한, 도 3(c)에 나타난 바와 같이, ^{13}C NMR 스펙트럼의 sp^3 탄소 영역에서는 δ 58.2, 54.8, 및 51.0에 해당하는 세 개의 피크가 1:1:1의 강도 비율로 나타났다.

[0063] 1-3. $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_8(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 ^1H NMR 및 ^{13}C NMR 측정 결과

[0064] 상기 실시예 1-3에 따라 제조된 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_8(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 ^1H NMR 측정 결과를 도 4에 나타내었고, ^{13}C NMR 측정 결과를 도 5에 나타내었다. 여기서 4(a)는 메틸렌(methylene) 영역 및 4(b)는 수소 영역을 나타내고, 5(a)는 카보닐(carbonyl) 영역 및 5(b)는 sp^3 탄소 영역을 나타낸다.

[0065] 도 4의 (a) 및 (b)에 나타난 바와 같이, 메틸렌 및 수소 영역에서의 ^1H NMR 스펙트럼은 2:1의 강도 비율을 갖는 두 종류의 피크를 나타내었다. 이 결과는 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_8(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{70})$ 가 수용액 속에서 두 개의 이성질체(isomer)로 존재하는 것을 나타낸다.

[0066] 도 4(a)에 나타난 바와 같이, 이소시아니드(isocyanide) 리간드의 벤질 양성자에 대한 메틸렌 영역은 주 이성질체에 대해 δ 5.20에서의 단일 선(singlet)을 나타내었고, 부 이성질체에 대해 δ 5.17에서의 작은 단일 선을 나타내었다.

[0067] 또한, 도 4(b)에 나타난 바와 같이, 수소 영역에서는 주 이성질체에 대해 δ -15.6, -15.8, 및 -16.2에서의 세 개의 단일 선이 1:1:1의 강도 비율로 나타났고, 부 이성질체에 대해 δ -15.8, 및 -16.0에서의 두 개의 단일 선

이 2:1의 강도 비율로 나타났다. 상기 결과는 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 C_s 대칭 구조의 각각의 두 개의 가능한 레늄 중심에 벤질 이소시아나이드(isocyanide) 리간드가 치환되었음을 나타낸다. 부 이성질체가 C_s 와 같은 대칭성을 유지하는 반면에, 주 이성질체는 레늄 중심에서의 카보닐기의 비대칭 치환으로 인해 대칭성을 상실하는 것으로 나타났다.

[0068]

도 5(a)에 나타난 바와 같이, ^{13}C NMR 스펙트럼의 카보닐 영역에서는 주 이성질체 및 부 이성질체에 해당하는 열 두 개의 피크를 나타내었다. 이 결과는 상온에서 각 레늄 원자에 있는 카보닐 리간드의 교환 과정이 없음을 나타낸다.

[0069]

또한, 도 5(b)에 나타난 바와 같이, ^{13}C NMR 스펙트럼의 sp^3 탄소 영역에서는 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_8(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 이성질체 혼합물에 대한 아홉 개의 피크를 나타내었고, 이소시아나이드 리간드의 메틸렌 탄소에 대한 2:1의 강도 비율을 갖는 δ 49.5, 및 49.4에서의 두 개의 피크를 나타내었다.

[0070]

실험예 2. C_{70} -금속클러스터 복합체에 대한 전기화학적 특성 분석결과

[0071]

상기 실시예 1-1에 따라 제조된 $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 및 상기 실시예 1-2에 따라 제조된 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 순환전압전류법 측정 결과를 도 6에 나타내었다. 또한, $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 및 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 반-파 전위($E_{1/2}$)을 표 1에 나타내었다.

표 1

Compound	$E_{1/2}^{0/-1}$	$E_{1/2}^{-1/-2}$	$E_{1/2}^{-2/-3}$	$E_{1/2}^{-3/-4}$	Solvent
C_{70}	-1.06	-1.44	-1.88	-2.34	CB
$[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})]$	-1.05	-1.23	-1.51	-1.65	CB
(1)					
$[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})]$	-1.05	-1.19	-1.38	-1.75	CB
(2)					

[0072]

CB, Chlorobenzene.

[0073]

도 6에 나타난 바와 같이, $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 및 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 는 1-전자 과정(one-electron process)에 해당하는 네 개의 가역적인 산화환원 파(redox wave)를 나타내었다. $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 두 번째 환원은 양으로 상당히 전이(210mV)된 -1.23 V의 전위에서 나타났다. 상기 결과는 $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 내의 C_{70} 리간드를 통해 얻은 1-전자가 강한 π -산 카보닐 리간드를 갖는 트리오스름 중심에서 비편재화되었다는 것을 나타낸다. 또한, $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 네 번째 환원 전위(-1.65V)는 세 번째 환원 전위(-1.51V)에 매우 근접했으며, 이 값은 C_{70} 의 세 번째 환원 전위(-1.88V)보다도 더 양의 값을 나타내었다. 상기 결과는 C_{70} 로부터 트리오스름 클러스터로의 전자 비편재화가 $\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 내에서 발생하는 것을 의미한다.

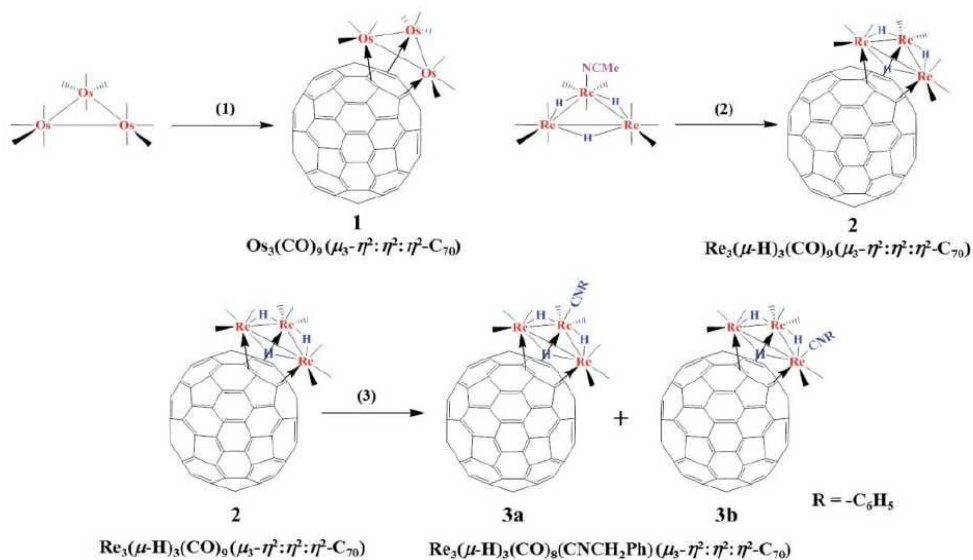
[0074]

또한, 마찬가지로 $\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-C}_{70})$ 의 두 번째 환원 전위(-1.19V) 및 세 번째 환원 전위(-1.38V)는 첫 번째 환원 전위(-1.05V)에 매우 근접했으며, C_{70} 의 두 번째 환원 전위(-1.44V) 및 세 번째 환원 전위(-1.88V)보다도 더 양의 값을 나타내었다. 상기 결과는 C_{70} 로부터 트리레늄 클러스터로의 전자 비편재화가

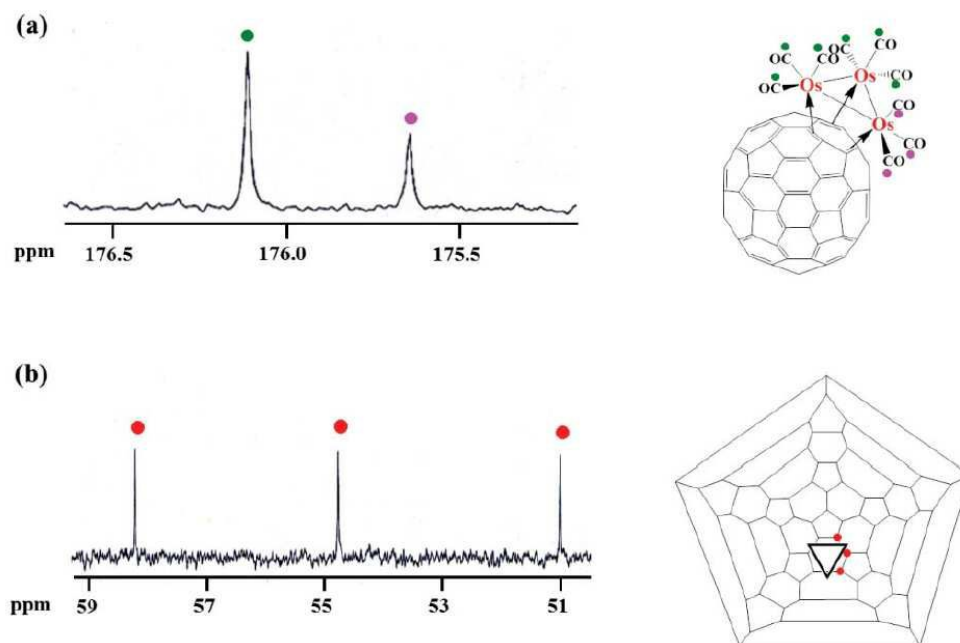
$\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_{70})$ 내에서 발생하는 것을 의미한다.

도면

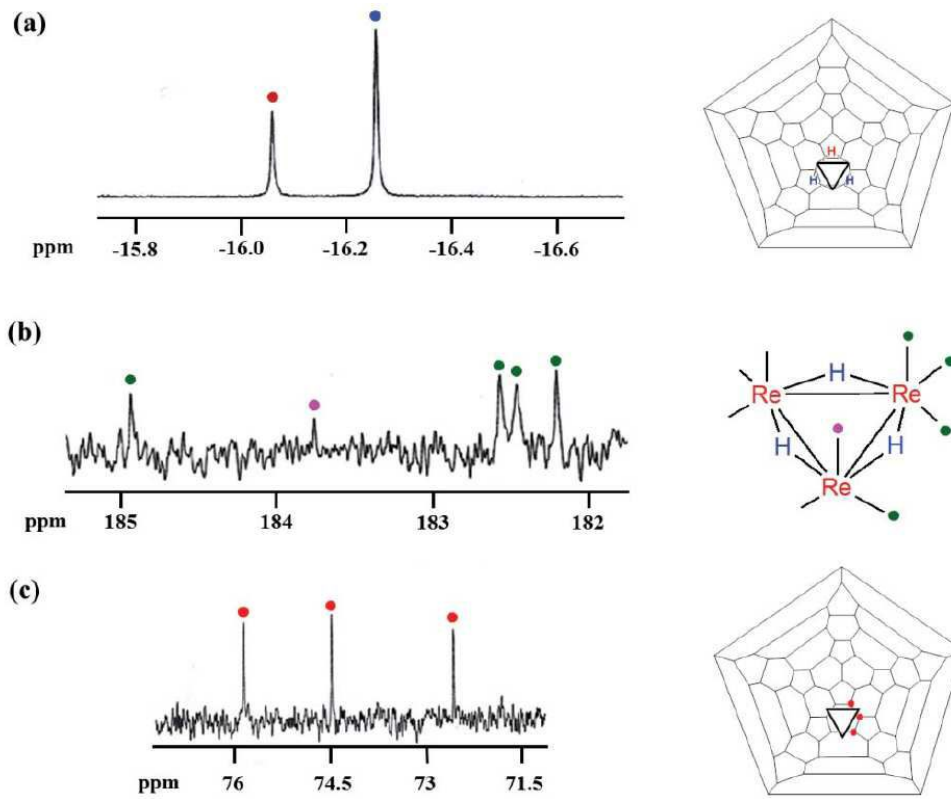
도면1



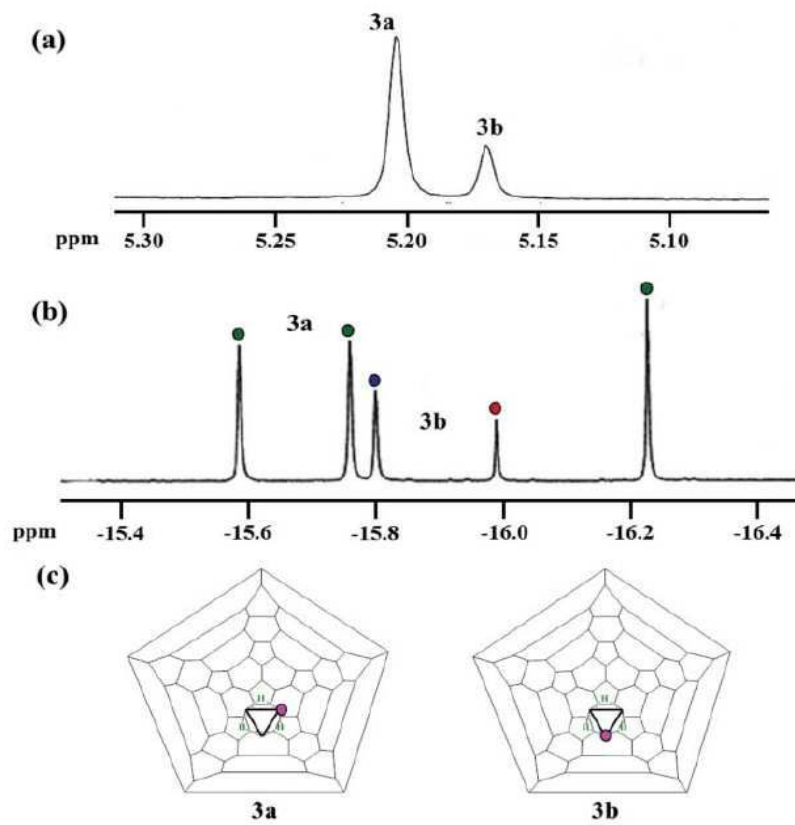
도면2



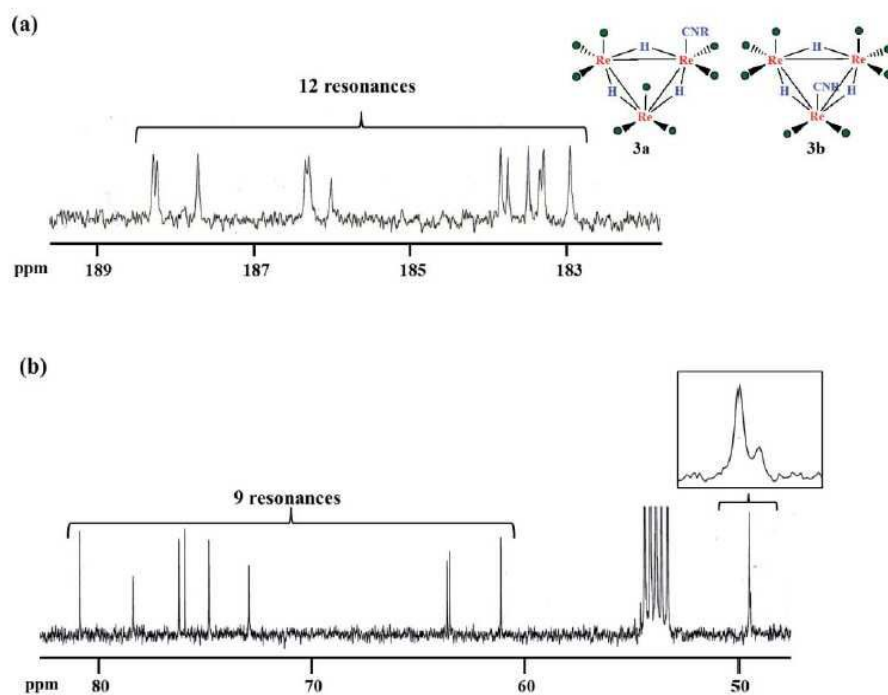
도면3



도면4



도면5



도면6

