

팔면체형 철(II) Vicinal-디옥심 착물의 물리적 성질

陳宗植 · L. Vaska

西江大學校 理工大學 化學科

*미국 클락슨공대 화학과

(1980. 6. 17 접수)

Physical Properties of Octahedral Iron(II) Complexes of Vicinal-Dioximes

Chong-Shik Chin and L. Vaska*

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121, Korea

*Department of Chemistry, Clarkson College of Technology, Potsdam,
New York, U.S.A.

(Received June 17, 1980)

요 약. 6 배위, 작은 스펜 철(II) 착화합물, $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ 과 $[\text{Fe}(\text{DH}_2\text{B}(\text{CO}))((\text{DH})_2=(\text{CHDH})_2-$ (bis(1, 2-cyclohexadionedioximato) bivalent anion), $(\text{DPGH})_2$ (bis(diphenylglyoximato) bivalent anion), $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ (bis(furil α -dioximato) bivalent anion), B=neutral monodentate nitrogen base) 을 합성하여 이들의 물리적 성질을 적도 방향의 리간드, $(\text{DH})_2$ 에 관하여 조사하였다.

적외선 스펙트럼 분석결과, $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 중에서 π -전자받게 리간드인 CO의 신축진동수 크기의 순서는 $(\text{F}\alpha\text{DH})_2 > (\text{DPGH})_2 > (\text{CHDH})_2$ 화합물의 순서이고 $[\text{Fe}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]$ 중에서 π -전자받게 성질이 없는 NH_3 의 신축진동수 크기의 순서는 그 반대인 $(\text{CHDH})_2 > (\text{DPGH})_2 > (\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 화합물임을 관찰하였다. 이상의 결과와 철-질소(옥심) 및 철-질소(B)의 신축진동수 테이블로부터 다음을 알았다. 즉 $(\text{CHDH})_2$ 중의 질소원자들은 $(\text{DPGH})_2$ 및 $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 중의 질소원자들보다 염기도는 크지만 π -전자받게의 경향은 적다.

상기 착물들의 전자스펙트럼을 조사한 결과 $(\text{DH})_2$ 의 염기도가 증가함에 따라 철로부터 $(\text{DH})_2$ 로 일어나는 전하이동띠의 에너지가 증가함을 알았다.

ABSTRACT. Six coordinate low spin iron(II) complexes of vicinal-dioximes, $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ and $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]((\text{DH})_2=(\text{CHDH})_2$ (bis(1, 2-cyclohexadionedioximato) bivalent anion), $(\text{DPGH})_2-$ (bis(diphenylglyoximato) bivalent anion), $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ (bis(furil- α -dioximato) bivalent anion); B=monodentate neutral nitrogen base), have been prepared and their physical properties have been investigated with respect to the effects of the equatorial ligands, $(\text{DH})_2$.

The order of π -acceptor CO stretching frequency for $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ is $(\text{F}\alpha\text{DH})_2 > (\text{DPGH})_2 > (\text{CHDH})_2$, while non- π -acceptor NH_3 stretching frequencies for $[\text{Fe}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]$ show the opposite order to that of CO, i.e., $(\text{CHDH})_2 > (\text{DPGH})_2 > (\text{F}\alpha\text{DH})_2$. These infrared spectral data together with Fe-N(oxime) and Fe-N(oxime) and Fe-N(B) stretching frequency data suggest that the nitrogen atoms of $(\text{CHDH})_2$ are more basic and poorer π -acceptors than the corresponding nitrogen atoms of $(\text{DPGH})_2$ and $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$, respectively.

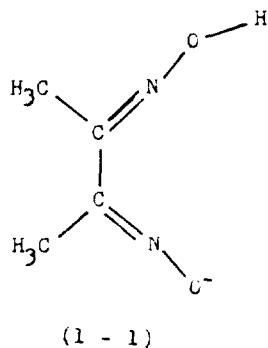
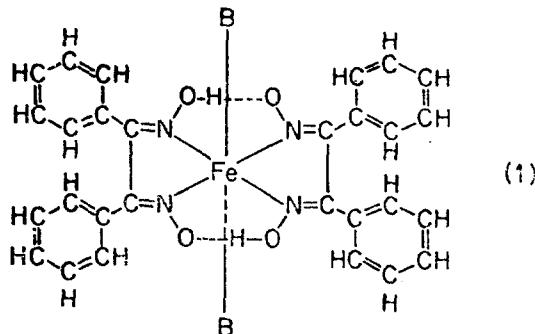
It has been found from the electronic spectral data of $[\text{Fe}(\text{DH})_2]$ and $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ that the energy of the charge transfer band from iron(II) to $(\text{DH})_2$ increases as the basicity of $(\text{DH})_2$ increases.

1. 서 론

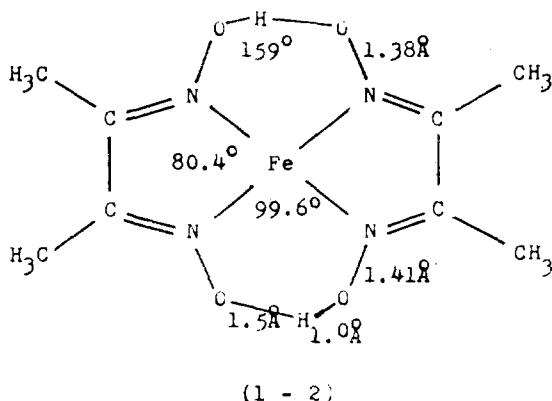
1905년 Tschugaeff¹는 vicinal-디옥심이 Fe, Co, Ni, Pd, Pt 및 Cu 등의 금속의 염과 반응 함을 발표하였다. 그후 금속-vicinal-디옥심 치물은 금속분석의 목적아래 연구되어 왔다. 근년에 Williams² 등은 철(II)-vicinal-디옥심 치물이 일산화탄소나 산소분자와 반응하는 경우 hemoglobin이나 myoglobin 등 자연계에서 발견되는 철 치물과 유사하게 행동함을 발견하였다. 이어서 철-vicinal-디옥심 치물은 몇몇 연구자들에 의해 비교적 자세하게 연구되어 왔다.³

현재까지 잘 확인된 철 치물은 두 가지 형으로 구분된다. 즉 $[Fe(DH)_2B_2]$ 및 $[Fe(DH)_2B(CO)]$ 으로 나타낼 수 있는 바 여기서 DH는 vicinal-dioximato univalent anion이고 B는 neutral

monodentate nitrogen base이다. 구조결정 보고에 의하면 두개의 DH (vicinal-dioximato univalent anion, Fig. 1-1 참조)가 두개의 수소 결합으로 연결되어 있고 4개의 질소원자는 동일 평면위에 있으면서 중심원자 철에 배위되어 있다 (Fig. 1-2 참조).⁴ 두 개의 B는 $Fe(DH)_2$ 단위가 형성하는 평면 아래와 위에 각각 존재한다⁴

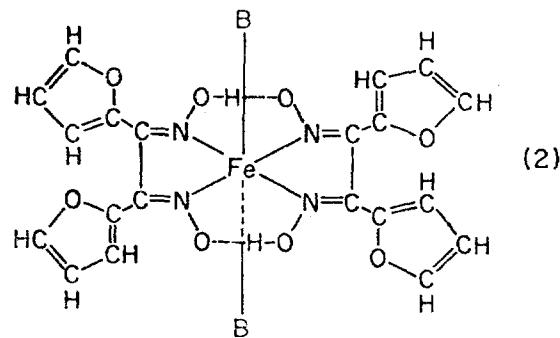


(1 - 1)

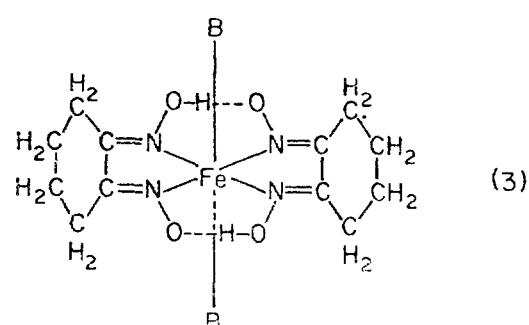


(1 - 2)

Fig. 1. A schematic drawing of dimethylglyoximato anion (1-1) and crystal structure of $[Fe(DMGH)_2 \cdot (imidazole)_2]$ (1-2)^{4a}; two axial ligands, imidazoles, are omitted for clarity.



(2)



(3)

Fig. 2. Two-dimensional diagrams of $[Fe(DPGH)_2 \cdot B_2]$ (1), $[Fe(F\alpha DH)_2 B_2]$ (2) and $[Fe(CHDH)_2 B_2]$ (3). The same type of geometry reported for $[Fe(DMGH)_2 \cdot (imidazole)_2]$ ^{4a} and $[Fe(CHDH)_2 \cdot (imidazole)_2]$ ^{4b} is assumed.

Table 1. Iron-nitrogen (oxime) stretching frequencies (cm^{-1})^a in $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ and $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$. All bands have medium intensity.

| B_2 or $\text{B}(\text{CO})^b$ | $(\text{DPGH})_2^c$ | $(\text{CHDH})_2$ | $(\text{FaDH})_2$ |
|---|-----------------------|-------------------|-------------------|
| (py) ₂ | 603, 619 | 565, 582 | 466 |
| (2-CH ₃ py) ₂ | 608, 622 | 565, 583 | 455 |
| (4-CH ₃ py) ₂ | 605, 623 | 564, 582 | 453 |
| (imidazole) ₂ | 596, 621 | 566, 584 | 451 |
| (2Meim) ₂ | 600, 622 ^d | | 463 |
| (nicotine) ₂ | 602, 616 | | 447 |
| (pip) ₂ | 603, 620 | 570, 585 | 463 |
| (NH ₃) ₂ | 601, 623 ^d | 566, 584 | 461 |
| (ph ₃ P) ₂ | 606, 621 | | 451 |
| (py)(CO) | 600, 621 | 560, 584 | 468 |
| (2-CH ₃ py)(CO) | 600, 618 | 560, 573 | 459 |
| (4-CH ₃ py)(CO) | 600, 618 | 562, 577 | 490 |
| (imidazole)(CO) | | | 455 |
| (2Meim)(CO) | 600, 623 ^d | | 465 |
| (nicotine)(CO) | | | 467 |
| (Pip)(CO) | 600, 627 ^d | 560, 582 | 459 |
| (NH ₃)(CO) | 600, 622 ^d | 563, 585 | 467 |

^aNujol mull; ^bSee text for abbreviations; ^cFrom ref. 3b; ^dThis work.

(Fig. 2 참조). 축방향의 리간드 B 및 CO가 $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ 및 $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 의 물리적 성질과 화학적 반응성에 미치는 영향에 관한 연구도 몇몇 발표된 바 있다.^{2~4} 그러나 적도방향의 리간드 (DH)₂가 상기분야에 미치는 영향을 비교 연구한 발표는 아직 없다.

본 연구에서는 적도방향의 리간드 (DH)₂의 영향을 보기 위하여 세 가지 서로 다른 vicinal-dioxime를 이용 다음의 철착물들을 합성하였다. 즉 $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ 와 $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 로 표시할 수 있는 바 여기서 (DH)₂는 $(\text{CHDH})_2=\text{bis}(1,2-\text{cyclohexadionedioximato})$, $(\text{DPGH})_2=\text{bis}(\text{diphenylglyoximato})$ 및 $(\text{FaDH})_2=\text{bis}(\text{furil } \alpha-\text{dioximato})$ bivalent anion이고 B는 neutral monodentate base이다 (Fig. 2 및 Table 1 참조). 본문에서는 합성된 상기 화합물에 관한 연구중에서 물리적 성질에 관한 것만 보고하고자 한다.⁵

2. 실험

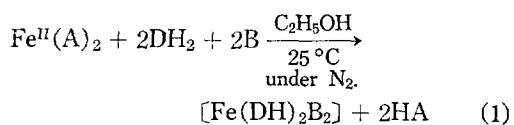
물리적측정. 적외선 스펙트럼은 Beckman IR-12 또는 Perkin Elmer-283 spectrophotometer를

이용하여 200~4000 cm^{-1} 범위에서 Nujol이나 Fluorolube mull로 CsI cell 위에서 측정되었다. 전자흡수스펙트럼은 Bausch and Lomb Precision 및 Zeiss PMQ-II spectrophotometer를 이용 350~800 nm 범위에서 측정하였다. 자기화율 측정은 Cahn-Ventron Model 7600 Faraday Magnetic Balance를 이용하였고, 전도도는 Model RC16B2 Industrial Instrument Conductivity Bridge를 이용 25 °C에서 측정되었다. 원소분석은 미국의 Schwartzkopf Microanalytical Lab., Woodside, New York에서 얻었다.

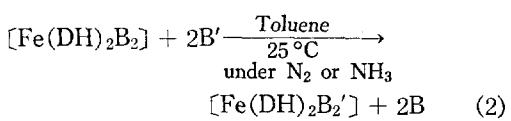
시약 및 용매. 모든 시약은 일급시약이었으며 공급회사는 다음과 같다. 1,2-cyclohexadionedioxime (British Drug Houses), furil- α -dioxime (Eastman Organic Chemicals), diphenylglyoxime (Eastman Organic Chemicals), pyridine (Eastman Organic Chemicals), pyridine derivatives (Eastman), imidazole (Eastman Organic Chemicals), 2-methylimidazole (Eastman Organic Chemicals), piperidine (Eastman Organic Chemicals), nicotine (Eastman Organicals),

$\text{Fe}(\text{AcO})_2$ (Alfa Division, Ventron), FeCl_2 (Eastman Organic Chemicals), $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (The G. Frederick Smith Chemical), triphenylphosphine (Carlisle, 사용직전에 hexane 으로 재결정하여 사용하였음), Anhydrous NH_3 (Matheson), Prepurified N_2 (Matheson), Purified CO (Matheson). 모든 용매는 일급시약으로 Fisher Scientific 또는 J. T. Baker로부터 얻었다.

제법. 모든 $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ 화합물은 식(1) 및 (2)에 의하여 합성되었다.



$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{A})_2 = \text{Fe}(\text{AcO})_2$, FeCl_2 또는 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{DH}_2 = \text{F}\alpha\text{DH}_2$ (furil- α -dioxime); $\text{B} = \text{py}$ (pyridine), $2-\text{CH}_3\text{py}$ (2-methyl-pyridine), $4-\text{CH}_3\text{py}$ (4-methylpyridine), imidazole, nicotine, pip (piperidine), Ph_3P (triphenylphosphine). $\text{DH}_2 = \text{CHDH}_2$ (1, 2-cyclohexadienedioxime); $\text{B} = \text{py}$, $2-\text{CH}_3\text{py}$, $4-\text{CH}_3\text{py}$, imidazole, pip.



$(\text{DH})_2 = (\text{CHDH})_2$, $(\text{DPGH})_2^*$, $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$; $\text{B} = \text{py}$, $\text{B}' = \text{NH}_3$, $(\text{DH})_2 = (\text{DPGH})^*$, $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$; $\text{B} = \text{Ph}_3\text{P}$, $\text{B}' = 2\text{Meim}$ (2-methylimidazole).

식(1) 및 (2)에 의해서 합성된 화합물 중에서 각각 하나의 화합물에 관한 제법만을 아래에 기술한다. 왜냐하면 실험과정 및 결과가 유사하기 때문이다.

[Fe(FαDH)₂(py)₂]. Furil α-dioxime (1.10 g, 5.0 mmole)과 $\text{Fe}(\text{AcO})_2$ (0.44 g, 2.5 mmole)을 질소하에서 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (7.0 ml)와 페리딘 (1.0 ml, 12.5 mmole)의 용액에 첨가한 다음, 25°C, 질소 분위기하에서 저어주기 시작하였다. 반응 혼합물을 즉시 검붉은색을 나타내었다. 24시간 후에 생성된 검붉은 보라색 생성물은 질소 분위기

* $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}_2]$ ($\text{B} = \text{py}$, Ph_3P)은 참고문헌 3b에 보고된 제법에 의해서 합성되었다.

하에서 걸러진 다음 CH_3OH (15 ml)로 세척된 후 진공 건조기에서 건조되었다. 수율은 1.28 g (85%)이었다.

원소분석 ($\text{FeC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_8$): 계산치, C, 55.24; H, 3.71; N, 12.88. 실험치, C, 55.15; H, 3.77; N, 12.66.

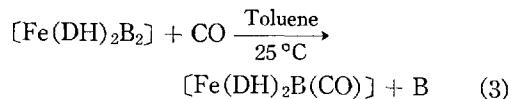
기타 자세한 물리적 측정치는 본문의 결과 및 고찰단에 자세히 기술된다.

[Fe(FαDH)₂(NH₃)₂]. $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2(\text{py})_2]$ (1.30 g)을 NH_3 가 포화된 톨루엔 (200 ml)에 가한 다음 이 붉은 보라색 용액을 25°C에서 NH_3 ($P_{\text{NH}_3} \sim 1 \text{ atm}$) 하에서 24시간 저어주었다. 생성된 푸른 보라색 서스펜션으로부터 푸른 보라색 생성물은 대기중에서 걸러진 다음 CH_3OH (30 ml)로 세척된 후 건조기에서 건조되었다. 수율은 1.0 g (95%)이었다.

원소분석 ($\text{FeC}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_8$): 계산치, C, 45.45; H, 3.81; N, 15.91. 실험치, C, 45.88; H, 3.90; N, 15.32.

기타 다른 물리적 측정치는 본문의 고찰 및 결과단에 자세히 기술된다.

모든 $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 는 식(3)에 의하여 합성되었다.



$(\text{DH})_2 = (\text{DPGH})_2$; $\text{B} = \text{NH}_3$, 2 Meim. $(\text{DH})_2 = (\text{F}\alpha\text{DH})_2$; $\text{B} = \text{py}$, $2-\text{CH}_3\text{py}$, $4-\text{CH}_3\text{py}$, imidazole, pip, nicotine, NH_3 , 2Meim. $(\text{DH})_2 = (\text{CHDH})_2$; $\text{B} = \text{py}$, $2-\text{CH}_3\text{py}$, $4-\text{CH}_3\text{py}$, imidazole, pip, NH.

식(3)에 의해서 합성된 화합물 중에서 $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2(\text{py})(\text{CO})]$ 의 제법만을 아래에 기술한다. 왜냐하면 실험과정 및 결과가 대략 비슷하기 때문이다.

[Fe(FαDH)₂(py)(CO)]. $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2(\text{py})_2]$ (0.13 g)을 CO 가 포화된 톨루엔 (50 ml)에 녹인 다음 CO ($P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$) 하에서 25°C에서 24시간동안 저어 주었다. 생성된 오렌지색 용액을 25°C에서 감압 증류하여 오렌지색 고체를 얻은 다음 벤젠 (5 ml)으로 세척한 다음 진공건조기에서

건조하였다. 수율은 0.076 g(65 %)이었다.

원소분석 ($\text{FeC}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_9$) : 계산치, C, 49.87; H, 3.85; N, 10.23. 실험치, C, 50.52; H, 3.69; N, 10.94.

[$\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2(\text{py})(\text{CO})$]의 확인은 또한 CO 가스 uptake 측정에서 얻어졌다. 기타 다른 물리적 측정치는 본문의 결과 및 고찰난에 자세히 기술된다.

3. 결과 및 고찰

일반물리적 성질. 고체 상태의 모든 [$\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}_2$] (붉은색~붉은보라색) 및 [$\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}_2$] (붉은 보라색~푸른 보라색)은 공기중에서, 상온에서 안정하다⁶. 고체 상태나 용액 중에서 [$\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}(\text{CO})$] (오렌지색) 및 [$\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})$] (오렌지색)은 CO 하에서는 안정하나, 고체상태의 상기 화합물은⁶ 대기중에서 서서히 분해하여 3개월 이내에 알지 못하는 갈색의 고체로 변한다.

고체상태의 모든 [$\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}_2$] (갈색~붉은색) 및 [$\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}(\text{CO})$] (엷은 오렌지색)은 공기중에서 그리고 상온에서 분해하여 일주일 이내에 알지 못하는 검은 고체로 변한다. 그러나 [$\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}_2$]는 질소하에서, 그리고 [$\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}(\text{CO})$]는 CO하에서 오랜 기간동안 저장할 수 있다. 용액중에서 [$\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}_2$]는 과량의 B의 존재하에, 그리고 [$\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}(\text{CO})$]는 CO 하에서 안정하다. 그러나 상기 ($\text{CHDH})_2$ 화합물은 용액중에서는 공기중에서 분해하여 검은색의 알지 못하는 물질이 된다. 본 연구에서 합성된 대부분의 착물은 물에 녹지 않으며 대부분의 유기용매 (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, CH_3COCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)에는 약간씩 녹는다. 그러나 diammine 및 di-2-methylimidazole 착물은 상기 유기용매에 극히 미량 녹는다. 본 연구에서 합성된 모든 착물은 반자성을 보여 준다. 즉 화합물내의 철(II)은 작은 스픬을 갖는다. CH_3COCH_3 용액의 전도도 측정 결과 모든 화합물은 이온성 물질이 아님을 알았다.

적외선스펙트럼. 배위되지 않은 CHDH_2 , DPGH_2 및 $\text{F}\alpha\text{DH}_2$ 는 $3200\sim3400\text{ cm}^{-1}$ 범위에서

O-H 신축진동흡수띠를 보여준다. 그러나 본 실험에서 합성된 모든 화합물은 상기범위에서 어떠한 흡수띠도 보여 주지 않는다. 이상의 사실은 화합물내의 두 개의 DH가 수소결합에 의하여 결합되어 있음을 나타내는 증거라고 볼 수 있다*. 실제 이제까지 발표된 모든 금속-vicinal-디옥심 화합물은 O-H 신축진동띠를 3200 cm^{-1} 이상에서 보여주지 않는다. [$\text{Fe}(\text{DMGH})_2\text{B}_2$]의 적외선스펙트럼은 2350 cm^{-1} 에서 흡수띠를 보여주는 바, 이는 수소결합을 갖는 O-H 신축진동띠일 것이라고 보고된 바 있다.^{3g,7} 기타 ($\text{DH})_2$ 화합물의 경우 O-H에 의한 어떠한 흡수띠도 2350 cm^{-1} 부근에서 발표된 적이 없다. 수소결합을 갖는 O-H의 신축진동흡수띠는 $2750\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 정도에서 나타나는 O-H 신축진동띠와 중첩되어 구별하기 힘들 가능성도 있다. 본 연구에서 합성된 모든 화합물은 2350 cm^{-1} 부근에서 아무 흡수띠도 보여주질 않는다.

(1) [$\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2$] 및 [$\text{Fe}(\text{DH}_2\text{B}(\text{CO}))$ 중의 철-질소(옥심중의 질소) 신축진동수, $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{oxime})}$. 철-질소(옥심중의 질소) 신축진동수는 철과 옥심사이의 결합에 관련되어 있으므로 이를 조사 분석함으로서 유용한 정보를 얻을 수 있다. 현재 까지 발표된 바에 의하면 금속-질소간의 신축 진동띠는 $300\sim750\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 나타났다⁸. 예를 들면 철-질소의 신축진동수는 다음 범위에 있다. 즉 [$\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{X}_2$]($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)⁹의 경우 $306\sim321\text{ cm}^{-1}$, $\text{K}_2\text{Ba}[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]$ ¹⁰의 경우 $360\sim375\text{ cm}^{-1}$, [$\text{Fe}(2,2\text{-bipyridyl})_2\text{X}_2$] $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)¹¹의 경우 $600\sim625\text{ cm}^{-1}$, 그리고 [$\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}_2$]^{3b}의 경우 $340\sim625\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에 속한다.

DH_2 , B, 그리고 [$\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2$]의 적외선스펙트럼을 비교함으로서 다음과 같은 사실을 발견하였다. (i) [$\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}_2$]의 스펙트럼에선 $447\sim466\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 중간 정도의 세기를 갖는 새로운 하나의 흡수띠가 발견되었고, (ii) [$\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}_2$]의 스펙트럼에선 $563\sim565\text{ cm}^{-1}$ 및 $582\sim585\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 각각 중간 정도의 세

* 그림 1 및 2 참조. $=\text{N}/\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}\backslash\text{N}=$ 에서 O-H 신축진동수는 낮은 진동수쪽으로 이동될 것이 예상됨.

기를 갖는 새로운 두 개의 흡수띠가 발견되었다. (iii) 이상 새로운 흡수띠들은 축방향의 리간드, B,의 종류에 따라 크게 이동하지 않는다. 따라서 이상의 흡수띠들은 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{oxime})}$ 으로 생각된다. $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}_2]$ 스펙트럼 중의 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{oxime})}$ 은 이미 연구 발표된 바 있으므로^{3b} 새로 합성된 $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}_2]$ 화합물 중의 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{oxime})}$ 을 찾기는 어렵지 않은 일이다. Table 1은 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{oxime})}$ 을 수록한 것이다. Table 1에서 보면 $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 화합물의 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{oxime})}$ 은 $(\text{DPGH})_2$ 및 $(\text{CHDH})_2$ 화합물의 그것들 보다 낮다. 이는 $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 중의 질소원자가 $(\text{DPGH})_2$ 및 $(\text{CHDH})_2$ 의 질소원자들 보다 염기성(시그마 전자주기 성질)이 약하다는 것을 제시한다. 한편 $(\text{DPGH})_2$ 화합물의 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{oxime})}$ 은 $(\text{CHDH})_2$ 화합물 중의 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{oxime})}$ 보다 약간 높다. 이는 간단히 $(\text{DPGH})_2$ 와 $(\text{CHDH})_2$ 중의 질소의 염기성만으로 논의될 수 없을 것 같다. 그 이유는 첫째 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{oxime})}$ 의 차이가 적고, 둘째 $(\text{CHDH})_2$ 및 $(\text{DPGH})_2$ 는 π -전자받게로서 상당한 차이를 보일 것이 예상된다. 이 점은 다음의 고찰((2), (3), (4))에서 함께 논의될 것이다.

(2) $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ 중의 철-질소(B 중의 질소) 신축진동수, $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{B})}$. $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}_2]$ 의 적외선 스펙트럼을 조사 분석한 결과, Yamaji^{3b}는 350 cm^{-1} 부근의 중간 정도의 세기를 갖는 새로운 흡수띠는 B의 염기도가 클 수록 높은 진동수쪽으로 이동함을 발견하고 이를 흡수띠를 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{B})}$

Table 2. Iron-nitrogen(B) stretching frequencies (cm^{-1})^a in $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$. All bands have medium intensity.

| B ^b | $(\text{DPGH})_2^c$ | $(\text{CHDH})_2$ |
|----------------------|---------------------|-------------------|
| NH ₃ | 348 ^d | * |
| py | 350 | 383 |
| imidazole | 351 | 376 |
| 2-CH ₃ py | 353 | 384 |
| 2-Meim | 358 ^d | |
| 4-CH ₃ py | 368 | 391 |
| pip | 451 | * |

^aNujol mull; ^bsee text for abbreviations; ^cData from ref. 3b; ^dThis work; *not observed in the 300~500 cm^{-1} region (probably obscured by other bands).

로 해석하였다. 본 실험에서 합성된 $[\text{Fe}(\text{DPG}-\text{H})_2\text{B}_2]$ 의 스펙트럼 역시 348 cm^{-1} 및 358 cm^{-1} 에서 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{B})}$ 을 보여준다(Table 2 참조). $[\text{Fe}-(\text{CHDH})_2\text{B}_2]$ 의 스펙트럼은 383~399 cm^{-1} 에서 중간 정도의 세기를 갖는 새로운 흡수띠를 보여주는데 이 흡수띠의 진동수는 B의 염기도의 증가에 따라 증가한다. 따라서 이 흡수띠들 (383~399 cm^{-1})은 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{B})}$ 로 해석된다(Table 2 참조, B의 pK 값은 Table 3 참조). $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}_2]$ 의 스펙트럼 조사 결과 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{B})}$ 로 추측되는 새로운 흡수띠를 250~450 cm^{-1} 범위에서 찾을 수 없었다. $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 가 이 범위에서 수 개의 흡수띠를 보여줌으로 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{B})}$ 를 구별하기가 용이하지 않다. 본 실험에서 합성된 모든 $[\text{Fe}(\text{DH})_2-\text{B}(\text{CO})]$ 는 Fe-N(B)의 신축진동흡수띠를 보여주지 않는다. 이와 같이 $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ 에서 나타나는 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{B})}$ 흡수띠가 $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 에서 나타나지 않는다는 사실은 이미 Yamaji^{3b}에 의하여 보고된 바 있으며 그 이유는 분자내의 대칭 변화에 의한 것으로 설명되었다.^{3b}

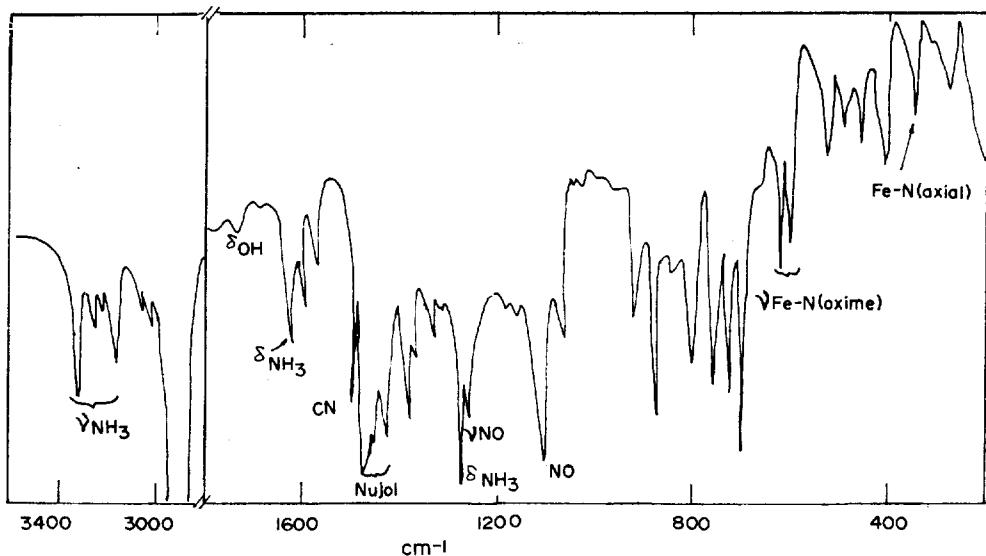
Table 2에서 보면 $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}_2]$ 중의 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{B})}$ 이 $[\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}_2]$ 중의 그것보다 낮지만, Table 1에서 보면 $(\text{DPGH})_2$ 화합물의 $\nu_{\text{Fe}-\text{N}(\text{oxime})}$ 이 $(\text{CHDH})_2$ 화합물의 그것보다 높다. 이상의 사실은 첫째, 철로부터 B로 주어지는 전자의 π -역제공(π -back donation)이 $(\text{CHDH})_2$ 화합물의 경우가 $(\text{DPGH})_2$ 화합물의 경우보다 크다. 둘째, 철로부터 $(\text{DH})_2$ 로 주어지는 전자의 π -역제공은 $(\text{DPGH})_2$ 경우가 더욱 효과적이라고 해석될 수 있다. 이상의 점들은 DPGH₂와 CHDH₂의 구조를 고려하면 곧 예측된다. 즉 DPGH₂의 경우 분자내의 컨쥬게이션(conjugation) 때문에 철로부터 π -역제공이 비교적 용이할 것이다.

(3) $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 중의 CO 신축진동수, ν_{CO} . $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 중의 ν_{CO} 를 Table 3에 실었다. 동일한 B에 대하여 ν_{CO} 의 크기의 순서는 $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})] > [\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}(\text{CO})] > [\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 이다. 이는 Fe-CO 간 결합의 세기가 $(\text{CHDH})_2 > (\text{DPGH})_2 > (\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 화합물의 순서임을 제시한다. 따라서 이상의 사실은 $(\text{DH})_2$ 의 상대적 염기도가 $(\text{CHDH})_2 > (\text{DPGH})_2$

Table 3. CO stretching frequencies (cm^{-1})^a in $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$.

| B(pK_b^b) | $(\text{CHDH})_2^c$ | $(\text{DPGH})_2^d$ | $(\text{F}\alpha\text{DH})_2^d$ |
|---------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------------------|
| pip (2.8) | 1980(vs), 1936(w) | 1989(s) | 2006(s) |
| NH_3 (4.8) | 1960(vs), 1914(w) | 2029(s) | 2031(s) |
| nicotine (6.1) | | | 2018(s) |
| 2-Meim (6.2) | | 2006(s) | 2009(s) |
| imidazole (6.7) | 1986(vs), 1947(w) | | 2014(s) |
| 4- CH_3py (8.0) | 1985(vs), 1938(w) | 1995(s) ^e | 2016(s) |
| 2- CH_3py (8.3) | 1987(vs), 1937(w) | | 2020(s) |
| py (8.8) | 1994(vs), 1949(w) | 1996(s) ^e | 2020(s) |

^aNujol mull; ^bData from ref. 12; ^cvs=very strong; w=weak; s=strong; ^dData from ref. 3b.

Fig. 3. Infrared spectrum of $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2(\text{NH}_3)_2]$ in Nujol mull.

$>(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 가 됨을 의미한다. 왜냐하면 CO 는 잘 알려진 π -전자받게이므로 비교적 강한 염기인 (시그마 전자주게) $(\text{CHDH})_2^*$ 로부터 많은 전자를 받은 철은 축방향의 리간드 CO 에게 더욱 많은 π -역제공을 하여 Fe-CO 간의 결합을 강하게 할 수 있기 때문이다. $\nu_{\text{Fe}-\text{N(B)}}$ 크기의 순서 $((\text{CHDH})_2 > (\text{DPGH})_2$ 화합물, Table 2 참조)와 CO 크기의 순서 $((\text{DPGH})_2 > (\text{CHDH})_2$ 화합물, Table 3 참조). Fe-CO 간의 결합의 세기의 순서는 $(\text{CHDH})_2 > \text{DPGH}_2$ 화합물)가 서로 반대임도 또한 이상과 같은 이유로 설명될 수 있다.

* $(\text{CHDH})_2$ 는 효과적인 π -전자받게가 아님(2) 참조.

$(\text{DPGH})_2$ 화합물이 $(\text{CHDH})_2$ 화합물보다 높은 $\nu_{\text{Fe}-\text{N(oxime)}}$ 을 보여준다는 사실은 (Table 1 참조) $(\text{CHDH})_2$ 가 $(\text{DPGH})_2$ 보다는 강한 염기 (시그마 전자주게)이지만 $(\text{DPGH})_2$ 가 $(\text{CHDH})_2$ 보다 훨씬 강한 π -전자받게이기 때문이라고 볼 수 있다. 동일한 $(\text{DH})_2$ 에 대하여, 예외는 있지만, 일반적으로 트란스 리간드 B의 염기도가 증가하면 ν_{CO} 가 감소함을 볼 수 있다. 이 사실은 트란스 리간드 B의 염기도 증가에 따른 Fe-CO 간의 결합력의 증가가 위에서 논의된 바와 같이 일어나기 때문이다. ν_{CO} 의 크기는 $(\text{DH})_2$ 및 B의 염기도, π -전자받게의 성질 또는 입체적인 장애등에 영향을 받을 것이므로 위

Table 4. NH_3 vibrational frequencies (cm^{-1})^a in $[\text{Fe}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)(\text{CO})]$.

| Compound | ν_{NH_3} ^b | δ_{NH_3} ^b | δ_{NH_3} ^c |
|--|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| $[\text{Fe}(\text{CHDH})_2(\text{NH}_3)_2]$ | 3344, 3290 3220, 3160 | 1627 | 1262 |
| $[\text{Fe}(\text{CHDH})_2(\text{NH}_3)\text{CO}]$ | 3325, 3290 3180(broad) | 1627 | 1258 |
| $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2(\text{NH}_3)_2]$ | 3317, 3260 3215, 3180 | 1618 | 1275 |
| $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2(\text{NH}_3)(\text{CO})]$ | 3308, 3258 3210, 3178 | 1620 | 1269 |
| $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]$ | 3293, 3258 3220, 3180 | 1624 | 1299 |
| $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2(\text{NH}_3)(\text{CO})]$ | 3298, 3225 3180 (broad) | 1618 | 1300 |

^aNujol mull; ^bMedium intensity; ^cStrong intensity.

에서 언급된 예외(예를들면 $[\text{Fe}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)-(\text{CO})]$ 중의 ν_{CO} 값 등)는 간단하게 설명되지 않는다.

(4) $[\text{Fe}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]$ 와 $[\text{Fe}(\text{DH})_2(\text{NH}_3)-(\text{CO})]$ 중의 NH_3 진동수, ν_{NH_3} 와 δ_{NH_3} , 본 연구에서 합성된 모든 NH_3 치물은 $3160\sim3352$, $1618\sim1627 \text{ cm}^{-1}$ 그리고 $1258\sim1300 \text{ cm}^{-1}$ 에서 진동흡수띠를 보여준다(Fig. 3과 Table 4 참조). NH_3 의 신축진동수, ν_{NH_3} 의 크기는 $(\text{CHDH})_2 > (\text{DPGH})_2 > (\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 화합물의 순서이다. 이 순서는 $(\text{DH})_2$ 의 염기도 강도의 크기 순서와 같다((3) 참조). ν_{NH_3} 크기의 순서는 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉 ν_{NH_3} 가 증가함에 따라서 $\text{Fe}-\text{NH}_3$ 의 결합은 약해진다고 추측할 수 있다. NH_3 는 π -전자반계가 아니므로 $[\text{Fe}(\text{CHDH})_2(\text{NH}_3)_2]$ 에서 강한 염기도를 갖는 $(\text{CHDH})_2$ 에 의하여 전자밀도가 비교적 높아진 철로부터 반발력을 받아서 $\text{Fe}-\text{NH}_3$ 결합이 약화된다. 반면 $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2(\text{NH}_3)_2]$ 에서 $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 는 $(\text{CHDH})_2$ 보다 약한 염기일 뿐 아니라 비교적 효과적인 π -전자반계이기 때문에 $\text{Fe}-\text{NH}_3$ 간의 반발력은 적으리라 축측된다.

(5) 기타 스펙트럼데이터, OH 변형(deformation), 진동수(δ_{OH}), CN 신축진동수(ν_{CN}) 및 NO 신축진동수(ν_{NO}). $(\text{DH})_2$ -금속 화합물(Fe(II), ^{3b, c, 13} Co(II)^{3b, c, 14} 및 Ni(II)^{3b, g}) 중의 δ_{OH}

는 $1680\sim1790 \text{ cm}^{-1}$ 에서 보여 주었다. 이들 흡수띠는 대부분 넓고 약하다. 본 연구에서 합성된 모든 $(\text{DPGH})_2$ 및 $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 화합물들은 $1651\sim1750 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 약하고 넓은 δ_{OH} 흡수띠를 보여준다(Fig. 3 및 Table 5 참조). 모든 $(\text{CHDH})_2$ 화합물은 $1600\sim1800 \text{ cm}^{-1}$ 에서 아무런 흡수띠를 보여주지 않는다. δ_{OH} 흡수띠가 상당히 약해서 관찰되지 않는 것 같다.

$(\text{DH})_2$ -금속화합물의 ν_{CN} 흡수띠는 $1500\sim1575 \text{ cm}^{-1}$ 에서 보고되었다.^{3b, c, g, 14} 본 실험에서 합성된 모든 화합물 역시 1500 cm^{-1} 부근에서 ν_{CN} 흡수띠를 보여준다(Fig. 3 및 Table 5 참조).

두 개의 ν_{NO} 흡수띠가 $(\text{DH})_2$ -금속화합물(Fe(II), ^{3b, c, 13} Co, ^{3b, c, 14} Ni(II)^{3b, g} 및 Pd(II)^{3b})의 적외선 스펙트럼에서 관찰되었다. 두 개의 ν_{NO} 는 Fig. 1에서 보여준 바와 같이 두 종류의 N-O 거리에 기인되는 것으로 해석된다. 본 실험에서 합성된 모든 화합물도 두 개의 NO 신축진동띠를 보여준다(Fig. 3 및 Table 5 참조).

적외선스펙트럼 데이터로부터 얻을 수 있는 점은 다음과 같다. (i) 적도 방향의 리간드($\text{DH})_2$ 의 염기도 크기의 순서는 $(\text{CHDH})_2 > (\text{DPGH})_2 > (\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 이며, (ii) 철로부터 축 방향 리간드 B로 일어나는 전자의 π -역제공은 $(\text{CHDH})_2$ 화합물에서 가장 강한 반면 $(\text{CHDH})_2$ 는 $(\text{DPGH})_2$ 나 $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 보다 약한 π -전자반계이다. (iii) 염

Table 5. Infrared spectral data for $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ and $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ (cm^{-1})^a. See text for abbreviations.

| DH | B_2 or $\text{B}(\text{CO})$ | δ_{OH}^b | ν_{CN}^c | ν_{NO}^d | ν_{NO}^e |
|---------------------------|---------------------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $\text{F}\alpha\text{DH}$ | (py) ₂ | 1742 | 1497 | 1260 | 1106 |
| | (2-CH ₃ py) ₂ | 1651 | 1507 | 1268 | 1111 |
| | (4-CH ₃ py) ₂ | 1745 | 1504 | 1269 | 1126 |
| | (imidazole) ₂ | 1653 | 1506 | 1272 | 1121 |
| | (2Meim) ₂ | 1750 | 1501 | 1218 | 1117 |
| | (nicotine) ₂ | 1742 | 1507 | 1217 | 1118 |
| | (NH ₃) ₂ | 1745 | 1502 | 1219 | 1114 |
| | (pip) ₂ | 1745 | 1506 | 1215 | 1117 |
| | (Ph ₃ P) ₂ | 1740 | 1485 | 1201 | 1115 |
| | (py)(CO) | 1740 | 1480 | 1228 | 1120 |
| | (2-CH ₃ py)(CO) | 1740 | 1490 | 1225 | 1121 |
| | (4-CH ₃ py)(CO) | 1745 | 1492 | 1226 | 1122 |
| | (imidazole)(CO) | 1740 | 1495 | 1227 | 1118 |
| | (2Meim)(CO) | 1742 | 1498 | 1222 | 1119 |
| | (nicotine)(CO) | 1742 | 1505 | 1223 | 1120 |
| | (NH ₃)(CO) | 1740 | 1507 | 1225 | 1118 |
| | (pip)(CO) | 1740 | 1499 | 1219 | 1114 |
| DPGH | (NH ₃) ₂ | 1742 | 1497 | 1260 | 1106 |
| | (2Meim) ₂ | 1651 | 1507 | 1268 | 1111 |
| | (NH ₃)(CO) | 1745 | 1504 | 1269 | 1126 |
| | (2Meim)(CO) | 1653 | 1506 | 1272 | 1121 |
| CHDH | (py) ₂ | | 1495 | 1212 | 1050 |
| | (2-CH ₃ py) ₂ | | 1499 | 1213 | 1053 |
| | (4-CH ₃ py) ₂ | | 1504 | 1214 | 1054 |
| | (imidazole) ₂ | | 1502 | 1210 | 1052 |
| | (NH ₃) ₂ | | 1503 | 1209 | 1049 |
| | (pip) ₂ | | 1492 | 1210 | 1048 |
| | (py)(CO) | | 1497 | 1228 | 1059 |
| | (2-CH ₃ py)(CO) | | 1490 | 1228 | 1062 |
| | (4-CH ₃ py)(CO) | | 1507 | 1220 | 1060 |
| | (imidazole)(CO) | | 1502 | 1222 | 1058 |
| | (NH ₃)(CO) | | 1501 | 1228 | 1059 |
| | (pip)(CO) | | 1489 | 1210 | 1050 |

^aNujol mull; ^bWeak intensity; ^cMedium intensity; ^d Medium-strong intensity; ^eStrong intensity.

기도가 가장 약한 $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 의 화합물에서 Fe-NH₃의 결합은 가장 강하고, (iv) 염기도가 가장 강한 $(\text{CHDH})_2$ 의 화합물에서 Fe-CO의 결합이 가장 강하다.

전자스펙트럼. 본 실험에서 합성된 모든 쟈틀의 가시부분의 전자흡수스펙트럼 데이터를 Table 6에 실었다. Fig. 4 및 5는 실제 스펙트럼을 보여준다. $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}_2]$ 의 스펙트럼은 570 nm

부근에 강한 흡수띠를 보여주고 380 nm 부근에 shoulder를 보여준다 (Fig. 4 참조). $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2]$ 의 스펙트럼도 이와 비슷하게 한 개의 흡수띠와 한 개의 shoulder를 보여주었다^{3b}. 본 실험에서 합성된 $(\text{DPGH})_2$ 화합물도 역시 비슷한 스펙트럼을 보여 준다 (Fig. 6 참조). 한편 $[\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}_2]$ 는 두 개의 흡수띠를 보여준다 (Fig. 5 참조). 이는 $[\text{Fe}(\text{DMGH})_2\text{B}_2]$ 가 보여준

Table 6. Electronic absorption spectral data for $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}_2]$ in toluene under N_2 and for $[\text{Fe}(\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ in toluene under CO at 25°C. Wavelength (λ_{max}), nm and molar absorptivity maxima (ϵ_{max}), mole $\cdot\text{cm}^{-1}$. See text for abbreviations.

| DH | B ₂ or B(CO) | $\lambda_{\text{max}} (\epsilon_{\text{max}})$ |
|---------------|--|--|
| F α DH | (pip) ₂ | 575 (19,000) |
| | (NH ₃) ₂ ^a | 596 (19,500) |
| | (nicotine) ₂ | 568 (19,800) |
| | (2Meim) ₂ | 604 (19,200) |
| | (imidazole) ₂ | 590 (15,100) |
| | (4-CH ₃ py) ₂ | 573 (19,100) |
| | (2-CH ₃ py) ₂ | 569 (19,200) |
| | (py) ₂ | 568 (19,700) |
| | (Ph ₃ P) ₂ | 535 (12,500) |
| | (pip)(CO) | 436 (14,400) |
| | (NH ₃)(CO) | 437 (13,200) |
| | (nicotine)(CO) | 433 (14,100) |
| | (2Meim)(CO) | 436 (15,100) |
| | (imidazole)(CO) | 434 (14,000) |
| | (4-CH ₃ py)(CO) | 435 (14,600) |
| | (2-CH ₃ py)(CO) | 433 (14,200) |
| | (py)(CO) | 433 (14,800) |
| | (NH ₃) ₂ ^a | 565 (15,000) |
| | (2Meim) ₂ | 593 (15,500) |
| DPGH | (NH ₃) ₂ | 417 (12,500) |
| | (2Meim)(CO) | 418 (12,500) |
| | (pip) ₂ ^b | 532, 416 (9,200 7,600) |
| | (NH ₃) ₂ ^a | 536, 424 (7,800 7,200) |
| | imidazole) ₂ ^c | 530, 419 (8,000 7,400) |
| | (4-CH ₃ py) ₂ ^{b,d} | 528, 416 (8,700 7,500) |
| | (2-CH ₃ py) ₂ ^{b,d} | 524, 418 (8,800 7,500) |
| | (py) ₂ ^{b,d} | 521, 420 (8,800 7,300) |
| | (pip)(CO) | 400 (5,900) |
| | (NH ₃)(CO) | 401 (5,100) |
| | (imidazole)(CO) | 400 (5,400) |
| | (4-CH ₃ py)(CO) | 398 (5,700) |
| | (2-CH ₃ py)(CO) | 396 (5,700) |
| | (py)(CO) | 395 (5,800) |

^aMeasured in chloroform under NH₃; Measured in the presence of excess B, 10% (volume); ^bMeasured in imidazole saturated solution; ^cPreviously measured in chloroform containing 1% B.³⁴

것과 유사한 스펙트럼이다.^{1b} 배위되지 않은 DPGH₂ 및 F α DH₂는 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 흡수 띠를 252 nm 및 313 nm (에탄올용액)에서 각각 보여준다. 이들 흡수띠들은 [Fe(DPGH)₂B₂]과 [Fe(F α DH)₂B₂]에서 각각 약 315 nm 및 320 nm에서 매우 강하게 나타난다. [Fe(F α DH)₂B₂] 및

[Fe(DPGH)₂B₂]의 shoulder는 위에서 기술한 강한 흡수띠 (252 nm 및 313 nm)로 인하여 380 nm 부근에 있는 비교적 약한 흡수띠가 잘 분리되지 않아서 보여지는 현상일 것이다. 이상의 고찰을 지지하는 한 예로서 다음을 들 수 있다. 즉 [Fe(DPGH)₂(NH₃)₂]의 용액스펙트럼은 잘

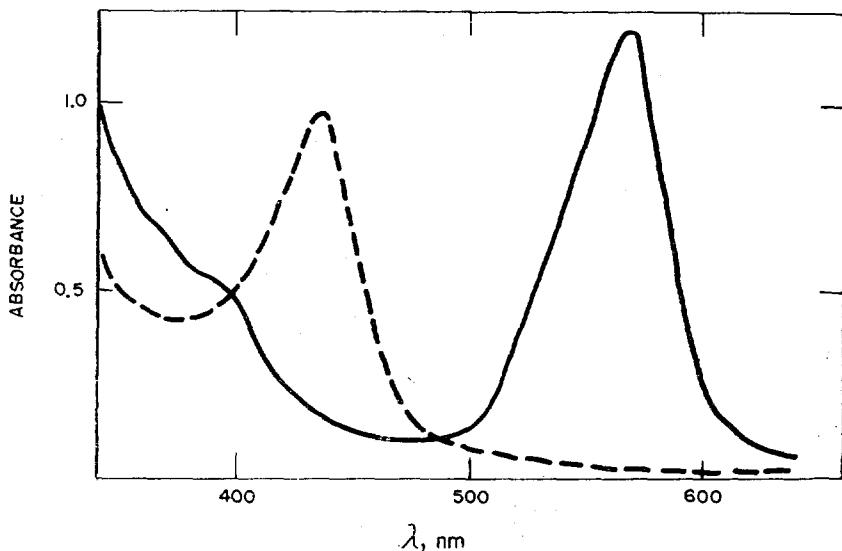


Fig. 4. Electronic absorption spectra of $[Fe(F\alpha DH)_2(py)_2]$ in toluene under N_2 —, and $[Fe(F\alpha DH)_2(py)(CO)]$ in toluene under CO Both at $25^\circ C$; $[Fe] = 3.0 \times 10^{-5} M$.

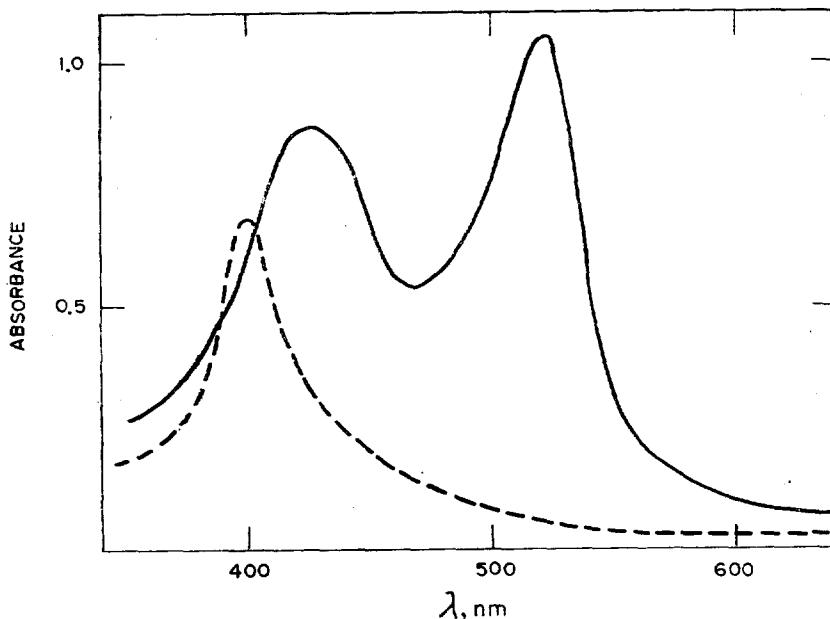


Fig. 5. Electronic absorption spectra of $[Fe(CHDH)_2(py)_2]$ in toluene under N_2 in the presence of pyridine (1.20 M) —, and $[Fe(CHDH)_2(py)(CO)]$ in toluene under CO Both at $25^\circ C$; $[Fe] = 5.0 \times 10^{-5} M$.

분리되지 않는 shoulder를 380 nm 부근에서 보여주지만 동일 물질의 서스펜션스펙트럼은 380 nm shoulder 대신 잘 분리된 400 nm 흡수띠를 보여준다 (Fig. 6 참조). 이와 같이 고체스펙트

럼의 흡수띠가 긴파장 쪽으로 이동되는 경우는 이미 발표된 바 있다.^{3d} 이상을 간추려서 기술하면 다음과 같다. 즉 $[Fe(DH)_2B_2]$ 는 가지부분 영역에서 두 개의 흡수띠를 보여주고 $[Fe(DH)_2$

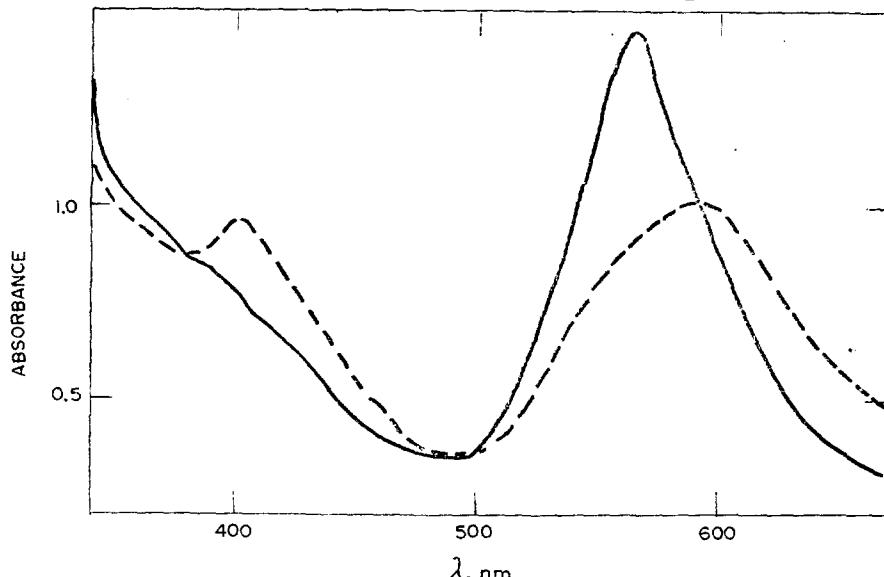


Fig. 6. Electronic absorption spectra of $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2(\text{NH}_3)_2]$ in chloroform under NH_3 —, and in chlorobenzene suspension under NH_3 Both at 25°C ; $[\text{Fe}] = 5.0 \times 10^{-5} M$.

$\text{B}(\text{CO})$]는 한 개의 흡수띠를 보여준다 (Fig. 4, 5, 6 및 Table 6 참조).

$[\text{Fe}(\text{DMGH})_2\text{B}_2]$ 의 분자궤도함수 계산은 가지 부분에서 두 개의 흡수띠를 예측하였다¹⁵. (i) 철로부터 $(\text{DMGH})_2$ 로 일어나는 전하이동띠와 (ii) B로부터 철로 일어나는 전하의 이동띠가 예측되는 바 (i)은 B의 시그마-전자주기의 강도가 증가함에 따라 긴 파장 쪽으로 이동되리라고 예측하였다.¹⁵ 실제 $[\text{Fe}(\text{DMGH})_2\text{B}_2]^2$ 와 $[\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}_2]^{3d}$ 의 가지부분 스펙트럼은 두 개의 흡수띠를 보여 주었다. 본 실험에서 새로 합성된 $[\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}_2]$ 도 두 개의 흡수띠를 보여주었다 (Table 6 참조). $(\text{DMGH})_2$ 치물의 520 nm 부근의 흡수띠² 및 $(\text{CHDH})_2$ 치물의 521~536 nm 흡수띠는 (Table 6 참조) B의 염기도가 증가함에 따라 긴 파장 쪽으로 이동된다. 따라서 이들 흡수띠들은 철로부터 $(\text{DH})_2$ 로 일어나는 전하이동띠일 것이라고 보고되었다.^{2,3c,d} 또 하나의 흡수띠 ($(\text{DMGH})_2$ 치물의 경우 390 nm 부근, $(\text{CHDH})_2$ 치물의 경우 420 nm 부근)는 B로부터 철로 일어나는 전하이동띠로 보고되었다.^{2,3c,d} 본 실험에서 새로 합성된 $[\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}_2]$ 의 흡수띠 중에서 긴 파장의 흡수띠 및 $[\text{Fe}(\text{CHDH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 의 흡수띠 (Table 6 참조)도 이상과 같은

이유로 $\text{Fe} \rightarrow (\text{CHDH})_2$ 전하이동띠로 해석된다. $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}_2]$ (570 nm 부근) 및 $[\text{Fe}(\text{DPGH})_2\text{B}(\text{CO})]$ (415 nm 부근)의 흡수띠는 Yamaji^{3b} 등에 의해서 자세히 고찰된 바 있으며 $\text{Fe} \rightarrow (\text{DPGH})_2$ 전하이동띠로 보고되었다. 본 실험에서 새로 합성된 $(\text{DPGH})_2$ 치물의 흡수띠 (Table 6 참조)도 역시 같은 이유로 $\text{Fe} \rightarrow (\text{DPGH})_2$ 전하이동띠로 해석된다. Table 6에서 보는 바와 같이, $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}_2]$ 와 $[\text{Fe}(\text{F}\alpha\text{DH})_2\text{B}(\text{CO})]$ 공히, B의 염기도가 py에서 4-CH₃py 또는 imidazole에서 2Meim로 증가함에 따라 흡수띠의 파장이 길어진다. 따라서 Table 6에 수록된 이상의 $(\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 치물의 가지부분 흡수띠는 $\text{Fe} \rightarrow (\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 전하이동띠로 해석된다. pip, NH_3 및 nicotine 치물의 흡수띠들은 이들 리간드들간의 비공통성(입체적장애 또는 구조적차이) 때문에 비교 분석되기 어렵다.

Table 6으로부터 다음과 같은 사실을 볼 수 있다. 즉 $\text{Fe} \rightarrow (\text{DH})_2$ 전하이동띠의 에너지의 크기는 $(\text{CHDH})_2 > (\text{DPGH})_2 > (\text{F}\alpha\text{DH})_2$ 화합물의 순이다. 이는 염기도 세기의 순서와 일치한다(적외선스펙트럼 (3) 및 (4) 참조).

본 연구에 재정적인 도움을 준 미국 National Institutes of Health (HL-09678)에 감사한다.

인용문헌

1. L. Tschugueff *Chem. Ber.*, **38**, 2520 (1905).
2. (a) J. F. Drake and R. J. P. Williams, *Nature*, **182**, 1084 (1958); (b) B. A. Jilliot and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 462 (1958); (c) M. J. Cowan, J. M. F. Drake and R. J. P. Williams, *Discuss. Farad. Soc.*, **27**, 217 (1959).
3. (a) I. W. Pang and D. V. Stynes, *Inorg. Chem.*, **16**, 590 (1977); (b) T. Yamaji, Ph.D. Thesis, Clarkson College of Technology, Potsdam, New York (1972); (c) Y. Yamano, I. Masuda and K. Shrimra, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 1581 (1971); (d) N. Saunders and P. Day, *J. Chem. Soc. (A)*, 2303 (1969); (e) B. W. Dale, R. J. P. Williams, P. R. Edwards and C. E. Johnson, *Trans. Farad. Soc.*, **94**, 620 (1968); (f) K. Burger, L. Korez, I. B. A. Manuba and P. May, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1973 (1966); (g) R. Blinc and Hadzi, *Spectrochim. Acta*, **16**, 853 (1960).
4. (a) K. Bowman, A. P. Gaugham and Z. Dori, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 727 (1972); (b) C. K. Prout and T. J. Wiseman, *J. Chem. Soc. (A)*, 497 (1964).
5. Some of these results are in preparation for publication.
6. in solution, see Chong-Shik Chin and L. Vaska, *J. Korean Chem. Soc.*, 000 (1980).
7. R. Blinc and D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, 4536 (1958).
8. (a) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd. Ed., P. 197, John-Wiley and Sons, New York, U.S.A., 1978; (b) D. A. Adams, "Metal-Ligand and Related Vibrations", P. 268, Edward Arnold, New York, U.S.A., 1968; (c) J. R. Ferraro, "Low Frequency Vibration of Inorganic and Coordination Compounds", P. 191, Plenum Press, New York, U.S.A., 1971.
9. L. Sacconi, A. Sabatini and D. Gus, *Inorg. Chem.*, **3**, 1772 (1964).
10. H. Elliot, B. J. Hathaway and R. C. Slade, *Inorg. Chem.*, **5**, 669 (1966).
11. 인용문헌 8a)의 P. 213.
12. D. D. Perrin, "Dissociation Constants of Organic Base in Aqueous Solution", P. 141, Butterworths, London, England, 1965.
13. K. Burger, I. Ruff and F. Ruff, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 179 (1965).
14. G. N. Schrauzer and R. J. Windagassen, *Chem. Ber.*, **69**, 602 (1966).
15. (a) G. D. Alti, V. Galasso and A. Bigotti, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 527 (1969); (b) G. D. Alti, V. Galasso, A. Bogotti and G. Costa, *Inorg. Chim. Acta*, **3**, 533 (1969).