

Ambidentate 리간드의 금속착물(제 4 보).
**Bis(isonitrosoacetylacetone)diimine 유도체를 리간드로
하는 니켈(II) 및 팔라듐(II) 착물**

李萬浩[†] · 李善鎮

경북대학교 공과대학 공업화학과

(1987. 10. 22 접수)

**Metal Complexes of Ambidentate Ligand (IV).
Nickel(II) and Palladium(II) Complexes of
bis(isonitrosoacetylacetone)diimine Derivatives**

Man-Ho Lee[†] and Seon-Ho Lee

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Kyungpook

National University, Taegu 702-701, Korea

(Received October 22, 1987)

요 약. Isonitrosoacetylacetone 및 여러가지 디아민으로 부터 유도된 리간드와의 니켈(II) 및 팔라듐(II) 착물들, 즉, Ni(IAA)₂-en, Ni(IAA)₂-pn, Ni(IAA)₂-tn, Pd(IAA)₂-en, PdCl(IAA)-pn, 그리고 Pd(IAA)₂-tn 을 합성하였다. 여기서 (IAA)₂-en, (IAA)₂-pn, (IAA)₂-tn, 그리고 (IAA)-pn 은 각각 N, N'-enthylenebis(isonitrosoacetylacetone imine), N, N'-propylenebis(isonitrosoacetylacetone imine), N, N'-trimethylenebis(isonitrosoacetylacetone imine), 그리고 N-(2-aminopropyl)isonitrosoacetylacetone imine 을 표시한다. 합성된 이들 니켈(II) 및 팔라듐(II) 착물들의 원소분석, 적외선 스펙트럼, 핵 자기공명스펙트럼, 그리고 전자스펙트럼 등을 측정한 결과, Ni(IAA)₂-tn 및 Pd(IAA)₂-en에서 리간드의 한 isonitroso 기는 질소원자를 통하여 금속이온에 배위되어 5각형 고리를 이루고 다른 isonitroso 기는 산소원자를 통하여 금속이온에 배위되어 6각형 고리를 이룬다. 그리고, Ni(IAA)₂-en, Ni(IAA)₂-pn, 그리고 Pd(IAA)₂-tn에서 리간드의 두개의 isonitroso 기는 모두 질소원자를 통하여 금속이온에 배위되어 5각형 고리를 이룬다. 한편, PdCl(IAA)-pn은 팔라듐과 한분자의 isonitrosoacetylacetone 및 propylenediamine 의 반응으로 생성된다.

ABSTRACT. Some nickel(II) and palladium(II) complexes of the ambidentate ligands derived from condensation of the isonitrosoacetylacetone and various diamines, Ni(IAA)₂-en, Ni(IAA)₂-pn, Ni(IAA)₂-tn, Pd(IAA)₂-en, PdCl(IAA)-pn, and Pd(IAA)₂-tn, where (IAA)₂-en, (IAA)₂-tn, and (IAA)-pn represent N, N'-enthylenebis(isonitrosoacetylacetone imine), N, N'-propylenebis(isonitrosoacetylacetone imine), N, N'-trimethylenebis(isonitrosoacetylacetone imine) and N-(2-aminopropyl)isonitrosoacetylacetone imine, respectively, have been prepared. The nickel(II) and palladium(II) complexes were characterized on the bases of the elemental analysis, IR, NMR, and electronic spectra. It is suggested that a isonitroso group of (IAA)₂-en or (IAA)₂-tn coordinates to the metal ion through the nitrogen atom to form five-membered ring, while the other isonitroso group of (IAA)₂-en or (IAA)₂-tn coordinates to the metal ion through the oxygen atom to form six-

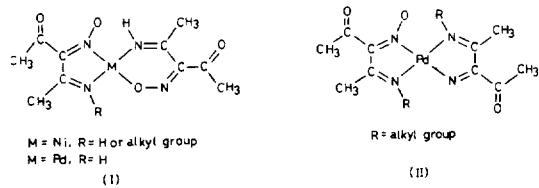
membered ring in square-planar complexes of $\text{Ni}(\text{IAA})_2\text{-tn}$ and $\text{Pd}(\text{IAA})_2\text{-en}$. And two isonitroso groups of $(\text{IAA})_2\text{-en}$, $(\text{IAA})_2\text{-pn}$, or $(\text{IAA})_2\text{-tn}$ coordinate to the metal ion through the nitrogen atom to form five-membered rings in square-planar complexes of $\text{Ni}(\text{IAA})_2\text{-en}$, $\text{Ni}(\text{IAA})_2\text{-pn}$, and $\text{Pd}(\text{IAA})_2\text{-tn}$. On the other hand, square-planar $\text{PdCl}(\text{IAA})\text{-pn}$ is formed by the reaction of propylenediamine with a isonitrosoacetylactone in the presence of palladium(II) ion.

서 론

β -diketone의 α -isonitroso 화합물인 isonitrosoacetylacetone ($\text{CH}_3\text{COC}(\text{NOH})\text{COCH}_3$, 이하 H-IAA로 줄임)의 금속착물에 관한 연구^{1~4}는 많이 보고되어 있다. 이들 연구에 의하면 H-IAA의 isonitroso 기 (=N-O)는 전이금속이온과 결합을 형성할 때 결합이 가능한 2개(N 및 O)의 주계원자를 갖고 있으므로 H-IAA는 여러가지 결합방식이 가능한 흥미있는 ambidentate 리간드이다.

또한 α -isonitroso- β -diketone의 imine 류의 금속착물에 관한 연구^{5~11}도 많이 보고되어 있으나 diimine 류의 금속착물에 관한 연구¹²는 매우 적다.

즉, α -isonitroso- β -diketone imine 류의 금속착물에 관한 연구로 Lacey 등⁶과 Bose 등⁹은 isonitrosoacetylacetone imine(IAA-NH) 및 N -alkylisonitrosoacetylacetone imine(IAA-NR)의 Ni(II) 및 Pd(II) 착물의 구조를 아래의 (I) 및 (II)와 같음을 보고하였다.



(I)의 구조를 갖는 $\text{Ni}(\text{IAA}-\text{NH})(\text{IAA}-\text{NR})$ 착물에서 리간드인 IAA-NH는 isonitroso 기의 산소원자를 통하여 금속이온에 배위되어 6원고리를 형성하고 IAA의 N -alkylimine 유도체(IAA-NR)는 isonitroso 기의 질소원자를 통하여 금속이온에 배위되어 5원고리를 형성하는 결합이성질체를 나타낸다. $\text{Pd}(\text{IAA}-\text{NH})(\text{IAA}-\text{NH}')$ 착물에서도 $\text{Ni}(\text{IAA}-\text{NH})(\text{IAA}-\text{NR})$ 착물과 같은 (I)의 구조를 가지나, $\text{Pd}(\text{IAA}-\text{NR})_2$ 착물에서는

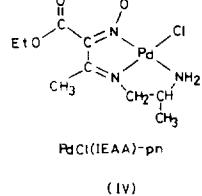
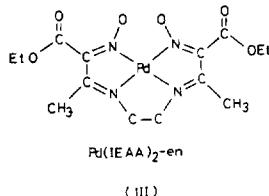
(II)의 구조와 같이 양쪽 리간드가 모두 isonitroso 기의 질소원자를 통하여 금속이온에 배위되어 대칭적인 5원고리를 형성함을 알 수 있다.

그리고 Lee 등¹⁰은 H-IAA 대신에 H-IAA의 한쪽 methyl기를 phenyl기로 치환시킨 isonitrosobenzoylacetone imine(H-IBA-NH) 및 N -alkylisonitrosobenzoylacetone imine(H-IBA-NR)의 Ni(II) 및 Pd(II) 착물을 합성하여 $\text{Ni}(\text{IBA}-\text{NH})(\text{IBA}-\text{NR})$ 착물과 $\text{Pd}(\text{IBA}-\text{NH})(\text{IBA}-\text{NH}')$ 착물의 구조는 Lacey 등⁶과 Bose 등⁹[제안한 구조(I)과 같이 5원고리와 6원고리가 한 착물내에 존재하는 비대칭적인 결합이성질체구조이며 $\text{Pd}(\text{IBA}-\text{NR})_2$ 착물의 결합구조는 두개의 리간드가 모두 5원고리를 이루는 대칭적인 구조임을 밝혔다.

1983년 Kim¹¹은 isonitrosoethylacetate(○)하, H-IEAA(IEAA로 줄임)의 imine 유도체의 Ni(II)과 Pd(II) 착물을 합성하였다. 이 연구에서 Ni(IEAA-NH)(IEAA-NH') 착물과 $\text{Pd}(\text{IEAA}-\text{NH})(\text{IEAA}-\text{NR})$ 착물 그리고 $\text{Pd}(\text{IEAA}-\text{NH})_2$ 착물의 구조는 Lacey 등⁶[제안한 구조와 같았다. 그러나 리간드가 H-IAA-NR이나 H-IBA-NR에서는 합성되지 않았던 $\text{Ni}(\text{IEAA}-\text{NR})_2$ 형 착물의 구조는 두개의 5원고리가 대칭을 이루는 구조라 하였다. 그 이유로는 methyl기나 phenyl기 보다도 ethoxyl기의 전자끌어당기는 효과가 크기 때문인 것으로 설명하였다.

그리고 α -isonitroso- β -diketone diimine 류의 금속착물에 관한 연구로서 Kim 등¹²은 H-IEAA의 diimine 유도체인 $(\text{IEAA})_2\text{-en}$, $(\text{IEAA})\text{-pn}$ 과의 Pd(II) 착물을 합성하였다. 여기서 $(\text{IEAA})_2\text{-en}$ 과 $(\text{IEAA})\text{-pn}$ 은 각각 N,N' -ethylenebis(isonitrosoethylacetate imine) 및 N -(2-aminoethyl)isonitrosoethylacetate imine을 표시한다. 이 연구에서 이들 착물들은 (III) 및

(IV)의 구조를 갖는다고 제안되었다.



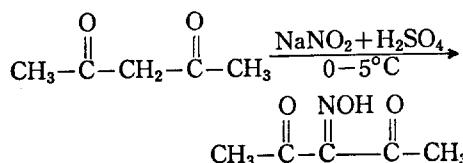
본 연구에서는 β -diketone의 α -isonitroso 화합물의 일종인 isonitrosoacetylacetone과 몇 가지 diamine을 반응시킨 bis(isonitrosoacetylacetone) diimine을 리간드로 하는 Ni(II) 및 Pd(II) 촉물을 합성하고 이들 촉물들의 구조를 원소분석, 전자스펙트럼, 적외선흡수스펙트럼 그리고 핵자기공명스펙트럼등으로 규명하고자 한다.

실험

시약 및 기기. Diamine 류(ethylenediamine, propylenediamine, trimethylenediamine) 및 모든 시약은 1급 또는 특급시약을 경제하지 않고 사용하였다.

원소(C, H, N) 분석은 Perkin Elmer 240을 사용하였으며, Cl 분석을 위하여 사용된 X-선 형광 분석기는 Rigaku 3063P 이었다. 그리고 전자스펙트럼은 Varian Cary-219 UV-vis spectrophotometer를 사용하여 200~700nm의 파장범위에서 acetonitrile을 용매로 하여 측정하였으며, 적외선흡수스펙트럼은 JASCO Model A-202를 사용하여 KBr pellet 방법에 의해 4000~400cm⁻¹에서 측정하였다. ¹H 및 ¹³C 핵자기공명스펙트럼은 DMSO-d₆ 또는 TFA 용매에 녹여 TMS를 내부표준물질로 하여 Bruker AM-200 및 Varian EM-360에서 측정하였다.

합성. (1) Isonitrosoacetylacetone, H-IIA
Welcher의 방법¹⁴에 따라 acetylacetone을 nitrosation 시켜 합성하였다.



이때 수득율은 80%, m.p.는 74°C로서 문헌¹²과 잘 일치하였다.

(2) *N, N'-Ethylenebis(isonitrosoacetylacetone imino)nickel(II), Ni(IAA)₂-en*

NiCl₂·6H₂O 0.48g(0.002몰)과 H-IIA 0.52g(0.004몰)을 에탄올 50ml에 녹이고 서서히 저어주면서 ethylenediamine 0.30g(0.005몰)을 가하였다. 이 용액을 약 2시간동안 70°C로 유지된 항온조에서 가열환류시켰다. 생성된 오렌지색 침전을 여과하여 물과 에탄올로 씻은 다음 진공건조시켰다.

수득율은 69.3% (0.47g)이었다.

(3) *N, N'-Propylenebis(isonitrosoacetylacetone imino)nickel(II), Ni(IAA)₂-pn*

NiCl₂·6H₂O 0.48g(0.002몰)과 H-IIA 0.52g(0.004몰)을 에탄올 50ml에 녹이고 서서히 저어주면서 propyenediamine 0.37g(0.005몰)을 가하였다. 이 용액을 약 5시간동안 70°C로 유지된 항온조에서 가열환류시킨후 용액을 감압농축시켰다. 이 용액을 냉장고 안에 방치해 두면 오렌지색 침전이 생긴다. 이 침전을 여과하여 물과 에탄올로 씻은 다음 진공건조시켰다.

수득율은 55.4% (0.39g)이었다.

(4) *N, N'-Trimethylenebis(isonitrosoacetylacetone imino) nickel(II), Ni(IAA)₂-tn*

NiCl₂·6H₂O 0.48g(0.002몰)과 H-IIA 0.52g(0.004몰)을 에탄올 50ml에 녹이고 서서히 저어주면서 trimethylenediamine 0.37g(0.005몰)을 가하였다. 이 용액을 약 2시간동안 70°C로 유지된 항온조에서 가열환류시켰다. 생성된 노란색 침전을 여과한 후 nitromethane으로 재결정하였다.

수득율은 61.1% (0.43g)이었다.

(5) *N, N'-Ethylenebis(isonitrosoacetylacetone imino)palladium(II), Pd(IAA)₂-en*

PdCl₂ 0.35g(0.002몰), H-IIA 0.52g(0.004몰) 및 ethylenediamine 0.30g(0.005몰)을 에탄올 50ml에 녹인 후 아세트산으로 용액의 pH를 3~4로 조절한 후에 약 8시간동안 80°C로 유지된 항온조에서 가열환류시켰다. 생성된 노란색의 침전을 여과한 후 nitromethane으로 재결정하였다.

Table 1. Colors, melting points, and analytical data of Ni(II) and Pd(II) complexes

Complexes	Colors	m. p. ^a (°C)	Calc. (%)				Found (%)			
			C	N	H	Cl	C	N	H	Cl
Nl(IAA) ₂ -en	orang-yellow	277	42.51	16.53	4.77		42.55	16.60	4.82	
Ni(IAA) ₂ -pn	orange-yellow	245	44.35	15.92	5.16		44.31	16.02	5.35	
Ni(IAA) ₂ -tn	red-yellow	215	44.35	15.92	5.16		44.43	16.04	5.29	
Pd(IAA) ₂ -en	yellow	289	37.37	14.49	4.18		37.54	14.57	4.42	
PdCl(IAA)-pn	yellow	248	29.46	12.88	4.34	10.87	29.60	12.60	4.40	10.84
Pd(IAA) ₂ -tn	golden-yellow	260	38.96	13.98	4.54		38.70	13.90	4.65	

^a decomposition temperature.

정하였다.

수득율은 47.8% (0.37g)이었다.

(6) *N*-(2-Aminopropyl)isonitrosoacetylacetone iminochloropalladium(II), PdCl(IAA)-pn
PdCl₂ 0.35g (0.002몰), H-IAA 0.52g (0.004몰) 및 propylenediamine 0.37g (0.005몰)을 에탄올 50ml에 녹인 후 아세트산으로 용액의 pH를 3~4로 조절한 후에 약 8시간동안 90°C로 유지된 항온조에서 가열환류시켰다. 이 용액을 12시간 실온으로 방치해 두었다가 생성된 침전을 여과한 후 nitromethane으로 재결정하였다. 수득율은 38.6% (0.25g)이었다.

(7) *N,N'*-Trimethylenebis (isonitrosoacetylacetone imino) palladium(II), Pd(IAA)₂-tn
PdCl₂ 0.35g (0.002몰), H-IAA 0.52g (0.04몰) 및 trimethylenediamine 0.37g (0.005몰)을 에탄올 50ml에 녹인 후 아세트산으로 용액의 pH를 3~4로 조절한 후에 약 8시간동안 80°C로 유지된 항온조에서 가열환류시켰다. 생성된 노란색 침전을 여과하여 물과 에탄올로 씻은 다음 진공건조시켰다. 수득율은 51.2% (0.41g)이었다.

결과 및 고찰

금속착물들의 일반적인 성질. 합성된 착물들은 오렌지색 또는 노란색의 결정으로서 모두 공기중에서 안정하며 물이나 대부분의 유기용매에 대한 용해도는 매우 작았다.

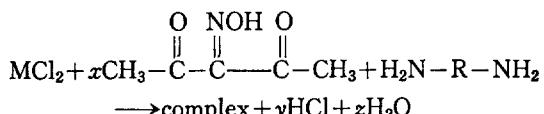
일반적으로 Ni(II) 및 Pd(II) 착물들은 배위수가 4일때 반자기성의 사각평면구조 또는 상

자기성의 유사 사면체구조를 갖는 것으로 알려져 있다.^{11~16} 전자스펙트럼을 측정한 결과 모든 착물들의 스펙트럼이 유사하므로 이들 착물들은 같은 구조를 가질 것으로 기대된다. 또한 이들 착물들의 해자기공명스펙트럼을 측정한 결과 이들 착물들의 스펙트럼의 피크위치가 정상적인 반자기성물질의 값들과 잘 일치한다. 따라서 이들 착물들은 모두 반자기성의 사각평면구조를 가질 것으로 생각된다.

본 실험에서 합성된 착물들의 종류, 색깔, 녹는점 및 원소분석치의 결과는 Table 1과 같다.

원소분석치의 결과를 보면 이론치와 실험치가 잘 일치하며 대부분의 착물들에서 금속과 리간드의 비는 1:2이었다. 그러나 PdCl(IAA)-pn 착물에서는 한개의 이민 리간드 및 Cl이 금속이온에 결합되어 있음을 알 수 있다.

금속착물들의 구조. 착물들의 생성시 일반적인 반응은 아래와 같이 생각된다.



$$\text{M}=\text{Ni}, \text{R}=-(\text{CH}_2)_2-, -\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-,$$

$$-(\text{CH}_2)_3-;$$

$$x=y=z=2$$

$$\text{M}=\text{Pd}, \text{R}=-(\text{CH}_2)_2-, -(\text{CH}_2)_3-;$$

$$x=y=z=2$$

$$\text{Pd}, \text{R}=-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-; x=y=z=1$$

그리고 isonitrososoacetylacetone 과 diamine을 반응시켜 생성된 리간드는 금속이온에 결합할 수 있는 주계원자를 여러개 가지고 있으므로 여러

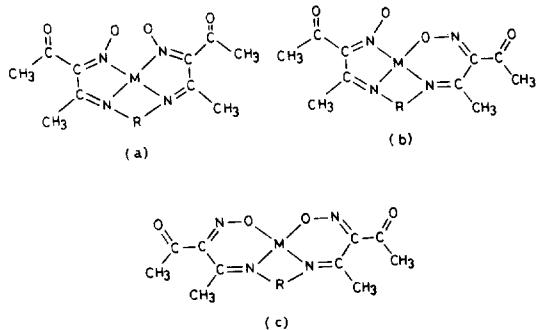


Fig. 1. Possible geometrical isomers of complexes.
M=Ni(II) or Pd(II), R=-(CH₂)₂⁻, -CH(CH₃)-
CH₂- or -(CH₂)₃-

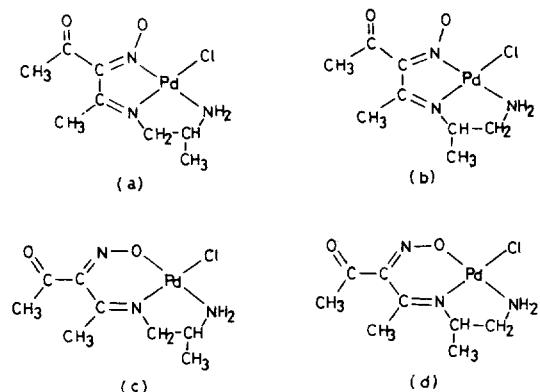


Fig. 2. Possible geometrical isomers of PdCl(IAA)-pn.

가지의 결합방식이 가능하다. 그 중에서 지금까지 여러논문에 보고된 유사리간드의 결합방법을 참고하여 금속이온에 isonitroso기의 질소원자 또는 산소원자 및 이민의 질소원자가 배위하는 것으로 가정하여 가능한 몇가지 구조를 그려보면 Fig.1 및 Fig.2와 같다.

Table 2. Electronic spectral bands of Ni(II) and Pd(II) complexes

Complexes	Absorption max. nm(ϵ , l·mole ⁻¹ ·cm ⁻¹)			
Ni(IAA) ₂ -en	233 (14300)	292 (37000)	350 (2620)	448 (90)
Ni(IAA) ₂ -pn	232 (18100)	292 (39300)	352 (3980)	448 (80)
Ni(IAA) ₂ -tn	240 (13700)	294 (19200)	356 (4210)	452 (80)
Pd(IAA) ₂ -en	236 (14700)	266 (13200)	352 (1500)	452 (60)
PdCl(IAA)-pn	234 (15500)	268 (8380)	348 (1490)	452 (40)
Pd(IAA) ₂ -tn	227 (18200)	266 (26400)	348 (3940)	448 (50)

(1) 전자스펙트럼

Ni(II) 및 Pd(II) 촉물들의 전자스펙트럼은 아세토나트릴에 녹여 200~700nm의 영역에서 측정하였으며 그 결과는 Table 2와 같다.

모든 촉물들의 스펙트럼은 매우 비슷하기 때문에 이들 촉물들이 유사한 구조를 가질 것으로 추정된다. 각 촉물들은 220~240nm($\epsilon=10^4$)에서 리간드의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이를 나타내는 강한 흡수띠를 나타내며 전하이동흡수띠는 270nm와 290nm($\epsilon=10^3$) 부근에서 각각 나타나고 있다. 그리고 450nm($\epsilon=40\sim90$) 부근에서 약한 띠가 나타나는데 그 세기와 위치로 보아 사각평면의 Ni(II) 및 Pd(II) 촉물들의 d-d 전이 ($^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$)에 의한 것으로 추정된다.^{12,17} 따라서, 이들 결과 및 자기적인 성질로부터 촉물들은 모두 반자기성의 사각평면구조를 가질 것으로 추정된다.

(2) 적외선스펙트럼

4000~400cm⁻¹ 범위에서 측정한 촉물들의 적외선흡수스펙트럼의 중요한 띠를 Table 3에 나타

Table 3. Important i. r. bands of Ni(II) and Pd(II) complexes^b

Complexes	N-H str.	C=O str.	C=N str.	N-O str.	M-N str.
Ni(IAA) ₂ -en		1690vs	1570w	1160s	585w
Ni(IAA) ₂ -pn		1685vs	1580	1150s	590w
Ni(LAA) ₂ -tn		1640vs, 1680vs	1560w	1160s	590w
Pd(IAA) ₂ -en		1660s, 1680sh	1590w	1120s	570w
PdCl(IAA)-pn	3250s ^a	1630s	1590s	1110s	610w
Pd(IAA) ₂ -tn		1650s	1560w	1120w	580w

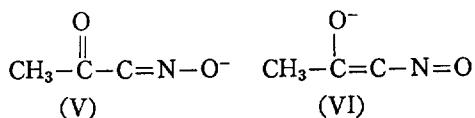
^a splitted peak, ^b s : strong, sh : shoulder, vs : very strong, w : weak.

내었다.

PdCl(IAA)-pn 착물의 3250cm^{-1} 에서의 쪼개진 피크는 일차 아민($-\text{NH}_2$)의 N-H 신축진동에 의한 특성피크로 보여진다.¹⁸ 그러나 다른 착물들은 모두 N-H 신축진동에 의한 흡수띠를 나타내고 있지 않으며 따라서 이들 착물들에서의 모든 리간드는 두개의 Schiff 염기($\text{C}=\text{N}-\text{C}$)를 갖고 있음을 알 수 있다.

$1630\sim1690\text{cm}^{-1}$ 의 강한 흡수띠는 금속이온에 결합되지 않은 $\text{C}=\text{O}$ 기로 해석되는데 Lacey 등⁶과 Bose 등⁹이 보고한 위치와 비슷하다. 만일 금속이온과 $\text{C}=\text{O}$ 기의 결합이 일어난다면 이보다 더 낮은 파수에서 나타날 것으로 예측된다. 결합되지 않은 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동띠가 Ni(IAA)₂-tn 착물과 Pd(IAA)₂-en 착물에서 각각 두개가 나타났다.

이들 착물에서 두 $\text{C}=\text{O}$ 흡수띠중에서 높은 파수의 것은 N-O의 산소에 배위되어 6원고리를 이루고 있는 리간드, 그리고 낮은 파수의 것은 N-O의 질소에 배위되어 5원고리를 이루고 있는 리간드에 의한것으로 해석된다. 질소에 배위된 리간드보다 산소에 배위된 리간드의 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동이 높은 파수에서 일어나는 이유는 질소에 배위된 리간드에서 (VI)보다 (V)의 공명구조가 주로 기여하기 때문이다.¹³ 반면 그외의 착물들에서는 흡수띠가 한개만 나타나는 것으로



보아 Lacey 등⁶과 Bose 등⁹과의 유사한 결과로 5원고리의 대칭구조를 이를것으로 추정되고 PdCl(IAA)-pn 착물은 Kim 등¹²이 제시한 것과 같이 H-IAA 한분자 만이 결합할것으로 추정된다.

그리고 H-IAA에서 1010cm^{-1} 의 강한 흡수띠인 N-O 신축진동띠가 모든 착물들에서는 $1110\sim1160\text{cm}^{-1}$ 범위에서 나타나는데 이는 질소원자에 금속이온의 결합에 의한 것으로 추정된다. 이들 결과는 isonitrosoacetylacetone imine 유도체의 금속착물들에서의 $1185\sim1217\text{cm}^{-1}$ 와 유사하다.^{6, 9} 이것은 착물이 생성될 때 oxime 기($=\text{N}-\text{OH}$)의 수소원자가 떨어져 나가고 질소

원자가 금속이온에 배위되어 공명구조가 가능하기 때문인 것으로 설명하고 있다.^{1, 19} 한편 6원고리일때 산소에 배위된 N-O 신축진동띠는 이값보다 낮은 파수에서 나타날 것으로 기대되나 세기가 감소하고 다른 피크들과 중첩되어 확인이 불가능하였다.

또한 이들 착물들은 600cm^{-1} 부근에서 비교적 약한 M-N 신축진동에 의한 흡수띠를 나타내고 있는데 이것은 Watt 등²⁰이 Pd(II)의 ethylenediamine 착물에서 M-N 신축진동띠가 $600\sim500\text{cm}^{-1}$ 범위에서, Patel 등¹이 Co(IAA)₃ 착물에 있어서 $587, 593\text{cm}^{-1}$, Talwar 등²이 Pd(IAA)₂ 착물에 있어서 613cm^{-1} , Lee 등⁴이 Co(IBA)₂와 Pd(IBA)₂ 착물에 있어서 590cm^{-1} 과 540cm^{-1} 에서 나타난다는 M-N 기의 신축진동의 흡수띠와 유사하다.

또한 $1560\sim1590\text{cm}^{-1}$ 에는 C=N 기의 신축진동의 흡수띠가 나타난다.

이들 결과를 요약하면 Ni(IAA)₂-tn 착물과 Pd(IAA)₂-en 착물은 상이한 5원고리와 6원고리가 한 착물내에 존재하는 구조를 가지고 PdCl(IAA)-pn 착물은 한개의 Schiff 염기 및 Cl이 착물을 형성하며 그외의 모든 착물들은 대칭적인 5원고리로 이루어진 구조를 이룰 것이다.

(3) 핵자기공명스펙트럼

Ni(II) 및 Pd(II) 착물들의 중요한 양성자핵 자기공명스펙트럼을 Table 4에, 그리고 Ni(IAA)₂-tn 착물과 PdCl(IAA)-pn 착물의 탄소-13 핵자기공명스펙트럼을 Table 5에 나타내었다. 용매에 대한 착물들의 용해도가 매우 낮아서 모든 착물들에 대한 탄소-13 핵자기공명스펙트럼을 얻지 못하고 일부 착물들에 대해서만 탄소-13 핵자기공명스펙트럼을 얻을 수 있었다.

Table 4의 착물들의 양성자핵 자기공명스펙트럼을 보면 적외선흡수스펙트럼과 잘 일치하여 상이한 두개의 퀄레이트 고리를 가진것으로 보이는 Ni(IAA)₂-tn 착물과 Pd(IAA)₂-en 착물에서는 $-\text{CH}_3$ 가 4종류(2.26, 2.32, 2.52, 2.62와 2.40, 2.54, 2.66, 2.70), N-CH₂-가 2종류(3.15, 3.26과 3.93, 4.33)의 피크를 나타냈다.

그리고 탄소-13 핵자기공명스펙트럼은 Table

Table 4. ^1H NMR spectral data for Ni(II) and Pd(II) complexes

Complexes	Chemical shift(ppm)		
	N -C-CH ₃	O -C-CH ₃	diamines
Ni(IAA) ₂ -en	2.42	2.60	3.22t(N-CH ₂ -)
Ni(IAA) ₂ -pn	2.25	2.43	1.23d(-CH ₃), 3.31d(N-CH ₂ -), 3.96m(N-CH=)
Ni(IAA) ₂ -tn	2.26 2.32	2.52 2.62	3.15t, 3.26t(N-CH ₂ -), 2.06m(-CH ₂ -)
Pd(IAA) ₂ -en	2.40 2.54	2.26 2.70	3.93t, 4.33t(N-CH ₂ -)
PdCl(IAA)-pn	2.27	2.30	1.15d(-CH ₃), 3.35d(N-CH ₂ -), 3.93m(N-CH=)
Pd(IAA) ₂ -tn	2.52	2.80	3.80t(N-CH ₂ -), 2.35m(-CH ₂ -)

* d : doublet, t : triplet, m : multiplet.

Table 5. ^{13}C NMR spectral data^a of PdCl(IAA)₂-tn

PdCl(IAA)-pn		Ni(IAA) ₂ -tn	
Assignment	Chemical shift(ppm)	Assignment	Chemical shift(ppm)
-CH ₃	20.53, 22.12, 35.20	-CH ₃	21.04, 23.51, 31.70, 34.82
=N-CH ₂ -	59.44	-CH ₂ -	32.10
=N-CH=	62.31	=N-CH ₂ -	51.00, 54.20
N- -C-	162.02	N- -C-	157.04, 160.52
N-O -C-	176.93	N-O -C-	178.39, 180.21
O -C-	196.02	O -C-	191.21, 195.22

^a ^1H decoupled.

5로 부터 알수 있는 바와 같이 Ni(IAA)₂-tn 치물에서 4종류의 -CH₃(21.04, 23.51, 31.70, 34.82), 2종류의 =C=O 기(191.21, 195.22), 2종류의 N-CH₂- (51.00, 54.20), 그리고 4종류의 =C=N 기(157.04, 160.52, 178.39, 180.21)를 확인할 수 있었다.^{19, 21}

이 결과들을 앞서 설명한 적외선흡수스펙트럼의 결과와 관련지워 비교해 보면 Ni(IAA)₂-tn 치물과 Pd(IAA)₂-en 치물에 있어서 리간드가 금속이온에 배위할 때 두개의 isonitroso 기들 중에서 한개는 isonitroso 기의 질소원자가 금속이온에 배위되고 다른 한개는 isonitroso 기의 산소원자가 금속이온에 배위되어 5원고리와 6원고리를 형성하여 결합이 성질현상이 나타나는 Fig. 1

의 (b)와 같은 구조를 이룰것으로 추정된다.

그리고 PdCl(IAA)-pn 치물은 Fig. 2의 (a)와 같은 구조를 이룰것으로 추정된다.

그외의 치물들(Ni(IAA)₂-en, Ni(IAA)₂-pn, Pd(IAA)₂-tn)은 대칭적인 5원고리구조를 형성하는 Fig. 1의 (a)와 같은 구조일 것으로 생각된다.

이러한 구조적 차이는 Ni(II) 및 Pd(II)의 이온크기차이 때문으로 추정된다. 즉, Ni(II)이 Pd(II)보다 작기 때문에 입체적 장애에 의해 Ni(II) 치물에서는 금속이 (IAA)₂-en과 대칭적인 5원고리를 이룬 반면 (IAA)₂-tn과는 5원고리와 6원고리의 비대칭적인 구조를 이루었다. Pd(II) 치물에 있어서는 Ni(II) 치물의 경

우와 반대로 금속이 $(IAA)_2\text{-tn}$ 과 대칭적인 5원고리를 이룬다면 $(IAA)_2\text{-en}$ 과는 비대칭적인 구조를 이루었다. 즉, $(IAA)_2\text{-en}$ 과 $(IAA)_2\text{-tn}$ 에 있어서 ethylenediamine의 N-C-C-N의 결합길이가 trimethylenediamine의 N-C-C-C-N의 결합길이보다 짧기 때문에 Pd(II)보다 작은 Ni(II)에서는 isonitrosoacetylacetone과 금속이온이 형성하는 N-M-N의 각도가 큰 대칭적인 5원고리의 안정한 $\text{Ni}(IAA)_2\text{-en}$ 착물을 형성하는 반면 Ni(II)보다 큰 Pd(II)에서는 trimethylenediamine과 N-M-N의 각도가 큰 대칭적인 5원고리의 안정한 $\text{Pd}(IAA)_2\text{-tn}$ 착물을 형성하였다.

그리고 propylenediamine의 경우에 있어서 Ni(II)과는 $(IAA)_2\text{-pn}$ 으로 착물이 합성되었지만 ethylenediamine의 H대신에 CH_3 의 치환으로 입체적 장애효과가 커서 이온의 크기가 큰 Pd(II)에서는 $(IAA)\text{-pn}$ 과 또 다른 한분자의 H-IAA 와의 아민교환반응을 방해하기 때문에 $\text{PdCl}(IAA)\text{-pn}$ 착물의 구조를 이룬것으로 추정된다.

인용문헌

- N. J. Patel and B. C. Haldar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1037 (1967).
- U. B. Talwar and B. C. Haldar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 213 (1970).
- S. B. Khatavkar and B. C. Haldar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2239 (1974).
- M. H. Lee, D. S. Oh and S. H. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **24**, 121 (1980).
- T. W. J. Taylor and E. K. Ewbank, *J. Chem. Soc.*, 2818 (1926).
- M. J. Lacey, C. G. Macdonald, J. S. Shannon, and P. J. Collin, *Aust. J. Chem.*, **23**, 2279 (1970).
- D. A. White, *J. Chem. Soc.*, (A), 223 (1971).
- M. J. Lacey and C. G. Macdonald, *Chem. Comm.*, 1206 (1971).
- K. S. Bose, B. C. Sharma and C. C. Patel, *Inorg. Chem.*, **12**, 120 (1973).
- M. H. Lee, D. S. Oh and K. W. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 19 (1978).
- S. H. Kim, Ph. D. Thesis, Kyungpook National Univ. (1983).
- S. H. Kim, K. I. Okamoto, H. Einaga, and J. Hidaka, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 490 (1985).
- R. R. Iyengar, K. S. Bose, and C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 75 (1975).
- F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagent*, 3, 280 (1955).
- F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Ed., p. 793-803, John Wiley & Sons, New York (1980).
- D. R. Eaton, W. D. Phillips and D. J. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 397 (1963).
- T. S. O, M. H. Lee, S. H. Kim, J. H. Park and H. W. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **26**, 31 (1982).
- D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, Jr., *Introduction to Spectroscopy*, Saunders Co., Philadelphia (1979).
- B. K. Lee, Ph. D. Thesis, Kyungpook National Univ. (1986).
- G. W. Watt and D. S. Klett, *Inorg. Chem.*, **5**, 1278 (1966).
- G. C. Levy, R. L. Lichter, and G. L. Nelson, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 2nd Ed., p. 50-190, John Wiley & Sons, New York (1980).