

단 신

Pd₂(μ-dppm)₃와 Pt₂(μ-dppm)₃ 착물의 전자흡수 스펙트럼 (dppm : bis(diphenylphosphino)methane)¹

朴裕哲[†] · 趙靈濟 · 金九哲
경북대학교 자연과학대학 화학과
(1989. 10. 16 접수)

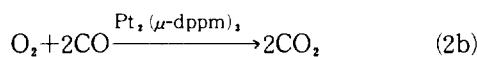
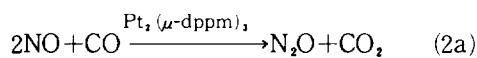
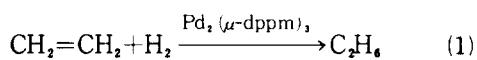
Uv-visible Absorption Spectra of Pd₂(μ-dppm)₃ and Pt₂(μ-dppm)₃ Complexes (dppm: bis(disphenylphosphino)methane)¹

Yu-Chul Park[†], Young-Jae Cho and Gu-Chul Kim

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

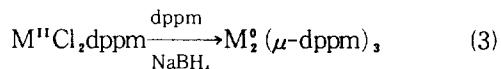
(Received October 16, 1989)

bis(diphenylphosphino)methane (dppm)은 d⁰전자구조의 금속원자나 이온과 사원환고리의 착물을 형성하는 칼레이트 리간드로써 잘 알려져 있으며 비교적 안정한 리간드이다². 이외에 dppm은 한자리 리간드로써도 착물을 형성하지만 이해착물을 형성하는 가교 리간드의 특성도 있다. M(II)의 dppm 착물은 균일성 수소화반응에서 중간체 연구의 모델로 이용되고 있으며³, 금속상태인 M(o)의 dppm 착물은 반응(1)~(2)와 같은 기체반응에서 불균일성 촉매제로 알려져 있다⁴.



이와 같은 Pd₂(μ-dppm)₃와 Pt₂(μ-dppm)₃ 착물의 촉매적 기능이나³ Pt₂(μ-dppm)₃의 결정학적 특성을 비교적 잘 알려져 있다. 그러나 습기나 공기에 대한 이들 착물의 강한 반응성 때문에 용액상태에서의 착물의 특성으로 UV-visible이나 magnetic circular dichroism 스펙트럼 등을 거의 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 Pd₂(μ-dppm)₃와 Pt₂(μ-dppm)₃ 착물을 합성하여 금속간의 상호작용에 의한 전자흡수스펙트럼을 각각 측정하였다. 이들 착물합성에 사용한 PdCl₂dppm과 PtCl₂dppm 착물은 이미 보고한 방법에 의하여 합성하였고⁴, Pd₂(μ-dppm)₃와 Pt₂(μ-dppm)₃는 반응(3)에 따라 합성하였다^{4d}.



여기서 M은 Pd와 Pt이다. 반응(3)은 질소기류하에 수행하였고, 생성물, M₂(μ-dppm)₃ 착물은 24시간 진공건조시킨 다음 각 실험에 사용하였다. 오렌지색과 진한 붉은색을 각각 나타내는 Pd₂(μ-dppm)₃와 Pt₂(μ-dppm)₃ 착물은 원소분석으로 확인하였다. 스펙트럼 측정을 위한 용액은 M₂(μ-dppm)₃의 강한 반응성 때문에 vacuum line에서 제조하였다. 전자흡수 스펙트럼 측정에서 광학 셀(10 mm)이 부착된 용액제조 용기는 Cary 1510 spectrometer에 일맞도록 제작하였다. 용매로써 아세토니트릴과 시크로헥산은 분광용시약을 진공증류하여, 그리고 테트라히드로푸란은⁶ 나트륨금속과 벤조페논상에서 일차증류한 다음 진공증류하여 각각 사용하였다.

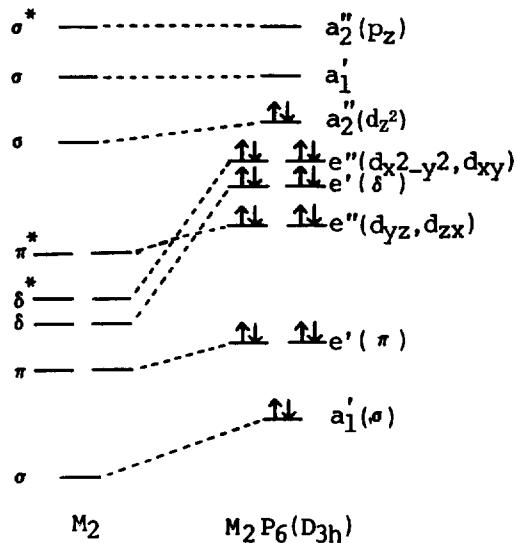


Fig. 1. Electronic absorption spectra for Pd₂(dppm)₃ ($8 \times 10^{-5} M$) and Pt₂(dppm)₃ ($4.5 \times 10^{-5} M$) in tetrahydrofuran at 25°C.

Pd₂(μ-dppm)₃와 Pt₂(μ-dppm)₃ 촉물의 전자흡수 스펙트럼을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 최대 흡수에너지 23300 cm⁻¹와 20800 cm⁻¹에서 Pd₂(μ-dppm)₃와 Pt₂(μ-dppm)₃ 촉물의 흡광계수는 각각 $> 7300 M^{-1} \text{cm}^{-1}$ 과 $> 4000 M^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이었다. 이런 에너지영역에서 다른 이핵촉물, Pt₂(dppm)₂Cl₂와 Pd₂(dppm)₂Cl₂에서도 금속간의 결합에 의한 전자스펙트럼이 나타나는 것으로 알려져 있다⁷. Pt₂(μ-dppm)₃의 경우 이 촉물의 대칭성 (D_{3h})과 Pt와 Pt 간의 상호작용이 결정학적으로 이미 알려져 있고, 정성적이지만 Pt와 Pt 간의 결합에 의한 전자흡수에너지 ($20,660 \text{ cm}^{-1}$)도 보고되어 있다^{4d}. Fig. 1에 나타난 전자전이스펙트럼을 좀더 상세히 고찰하기 위하여, M₂(μ-dppm)₃ 촉물구조에서 금속간의 상호작용에 의한 분자궤도함수를 Fig. 2에 그려 보았다. 이 때 M₂(μ-dppm)₃의 대칭성은 균사적으로 D_{3h}로 생각하였다. 금속의 s 궤도함수 (5s 혹은 6s)는 리간드와의 강한 결합이 예상되므로 금속간의 결합에 의한 에너지변화에는 포함시키지 않았다.

M₂(μ-dppm)₃에서 금속 M은 전자구조가 d¹⁰ (d⁸s²)인 Pd와 Pt으로 HOMO와 LUMO는

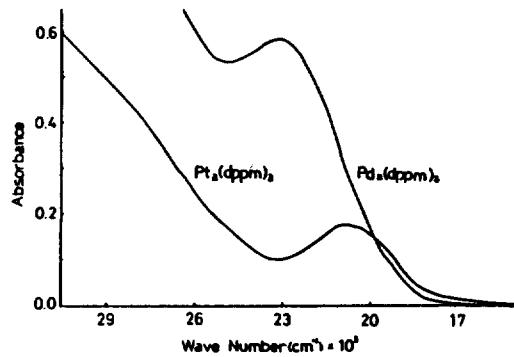


Fig. 2. Qualitative energy levels of P_z and d orbitals for the M₂(left) and M₂P₆ with electron occupation, wherein M are Pd and Pt, and P is phosphorous atom.

각각 $\sigma^* d_z 2 (a_2'')$ 와 $\sigma p_z (a_1')$ 이다. Fig. 2에서 예상할 수 있는 두 가지 전자전이 $\sigma d \rightarrow \sigma p_z$ 와 $\delta d \rightarrow \sigma p_z$ 중에서 $\sigma d \rightarrow \sigma p_z$ 전자전이는 $\sigma^* d_z 2 \rightarrow \sigma_z$ 와 $\sigma d_z 2 \rightarrow \sigma p_z$ 등 두 경우를 생각할 수 있다. 그러나 Fig. 1에 나타난 전자흡수에너지와 Fig. 2에서 $\sigma d_z 2$ 와 σp_z 간의 에너지분리를 비교할 때 20,000~25,000 cm⁻¹ 에너지영역에서 $\sigma d_z 2 \rightarrow \sigma p_z$ 전이에는 거의 불가능할 것으로 예상된다. 또한 이들 촉물의 대칭성에서 z 축과 x, y 축의 대칭성은 각각 a₂''과 e'이고, ground state는 A₁'이므로 전이모멘트가 영이 아닌 excited state는 A₂''와 E'일 때이다. 따라서 각 궤도함수의 상대적인 에너지와 대칭성을 고려할 때 Fig. 1의 흡수에너지에는 excited state가 A₂''인 $\sigma^* d_z 2 \rightarrow \sigma p_z$ 전자전이에너지이어야 한다. 촉물의 대칭적인 면에서 볼 때 excited state가 E'인 $\delta d \rightarrow \sigma p_z$ 전이도 완전히 배제 할 수는 없으나, Pd₂(μ-dppm)₃와 Pt₂(μ-dppm)₃에서 각 금속의 σ- 및 δ-interaction의 크기를 서로 비교하면 Fig. 1의 흡수스펙트럼에서 $\delta d \rightarrow \sigma p_z$ 전자전이는 제외될 수 있다. 이것은 M₂(μ-dppm)₃에서 M-M 축을 z 축으로 할 때 δ-interaction ($d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 혹은 $d_{xy} \rightarrow d_{xy}$)은 σ-interaction ($d_z 2 \rightarrow d_z 2$)에 비하여 무시할 수 있기 때문이다. 따 z 축을 향한 궤도함수간의 상호작용은 Pd (4d_z2, 5p_z)에 비하여 Pt (5d_z2, 6p_z)의 경우 훨씬 강하다. 따라서 Fig. 2에 나타난 M₂(μ-dppm)₃ 촉물의 HOMO ($\sigma^* d_z 2$)와 LUMO

(σp_z) 사이의 에너지차이는 $M=Pt$ 인 경우 $M=Pd$ 일 때 보다 더 적어야 한다. Fig. 1에 나타난 흡수에너지를 보면 $Pd_2(\mu\text{-dppm})_3$ 의 전자전이는 $Pt_2(\mu\text{-dppm})_3$ 에 비하여 더 높은 에너지에서 일어남을 알 수 있고, 또 이들 에너지의 차이 ($2,500 \text{ cm}^{-1}$)는 상당히 크다. 이와 같이 이들 두 착물의 흡수에너지의 크기와 차이, 전이모멘트 등 착물의 대칭성을 고려할 때 Fig. 1의 전자흡수에너지는 $\sigma^* d_{z^2}(a_2'') \rightarrow \sigma p_z(a_1')$ ($A_1' \rightarrow A_2''$) 전자전이스펙트럼으로 예상된다.

$\sigma^M d_{z^2} \rightarrow \sigma p_z(A_1' \rightarrow A_2'')$ 에서 $\delta d \rightarrow \sigma p_z(A_1' \rightarrow E')$ 를 구별할 수 있는 다른 방법은 magnetic circular dichroism (MCD) 스펙트럼측정이다. $A_1' \rightarrow E'$ 전이일 경우 zeeman 효과에 따라 "A" term med 스펙트럼이 나타나므로 Fig. 1 스펙트럼에서 예상되는 $A_1' \rightarrow A_2''$ 전이와 쉽게 구별된다⁸. 본 실험에서 7 tesla computer-controlled spectrometer(미국 북일리노이대 무기화학실)에 의한 MED 스펙트럼측정을 시도하였으나 분광기의 cell compartment의 특수성 때문에 전자구조 해석에 필요한 완전한 스펙트럼을 얻지 못하였다. 그러나 신속하게 측정할 수 있는 기기적 문제를 해결하면서 착물의 전자구조해석에 필요한 MEC 스펙트럼측정실험은 계속 추진할 예정이다.

본 연구는 1988년 한국학술진흥재단의 자유공모 과제 학술연구조성비에 의하여 지원되었음.

인용문헌

1. Acknowledgement: Department of Chemistry, Northern Illinois University, Dekalb, IL. 60115, U.S.A.
2. B. Chaudret, B. Delavaux and R. Poilbanc, *Coord. Chem. Rev.*, **86**, 191 (1988).
3. (a) M. P. Brown, J. R. Fisher, S. J. Franklin, R. J. Puddephatt and M. A. Thomson, *Adv. Chem. Seri.*, **196**, 231 (1980); (b) D. L. Packett and W. C. Trogler, *Inorg. Chem.*, **27**, 1768 (1988) and refs. therein.
4. (a) E. W. Stern and P. K. Maples, *J. Catal.*, **27**, 120 (1972); (b) E. W. Stern and P. K. Maples, *J. Catal.*, **27**, 134 (1972); (c) C-S. Chin, Sennett, P. J. Weir and L. Vaska, *Inorg. Chim. Acta*, **31**, L443 (1978); (d) L. M. Muir, K. W. Muir, M. C. Grossel, M. P. Brown, C. D. Nelson and A. Yavari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1955 (1989).
5. Y. Ch. Park and Y. J. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**, 220 (1989).
6. J. A. Riddick and W. B. Bunger, "Organic Solvents", 3rd Ed., Wiley-Interscience, New York, p704, 1970.
7. A. B. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2nd Ed., Elsevier Amsterdam, p624, 1984.
8. (a) S. B. Piepho, P. N. Schatz and A. J. McCaffery, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5995 (1969); (b) H. Isci and W. R. Mason, *Inorg. Chem.*, **24**, 1761 (1985); (c) W. R. Isci and W. R. Mason, *Inorg. Chem.*, **28**, 2487 (1989)