Journal of the Korean Chemical Society
1998, *Vol. 42, No. 2*
Printed in the Republic of Korea

Indium(III) 화합물의 Acetonitrile과 DMAP 착물의 합성 및 특성

崔 哲 豪
충남대학교 공과대학 정밀공업화학과
(1998. 1. 6 접수)

Synthesis and Characterization on Acetonitrile and DMAP Complexes of Indium(III) Compounds

Zel-Ho Choi
Department of Fine Chemicals Engineering & Chemistry, College of Engineering CNU., Taejon 305-764, Korea
(Received January 6, 1998)

요 약. Indium(III) trihalides(halogen=Cl, Br)와 bis(pentafluorophenyl)cadmium을 acetonitrile에서 반응시켜 acetonitrile이 배위된 tris(pentafluorophenyl)indium을 합성하였으며 원소분석, 핵자기 공명과 질량분석 스펙트럼을 이용하여 특성을 조사하였다. 그 결과 acetonitrile과 배위한 tris(pentafluorophenyl)indium는 pentafluorophenylindium 화합물과 acetonitrile이 1:1로 배위된다는 것을 알 수 있었다. 또한 $In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$과 DMAP (dimethylaminopyridine)를 dichloro-methane 용매에서 리간드를 치환반응시켜 $In(C_6F_5)_3 \cdot$ DMAP를 합성하였다. 리간드들의 치환은 acetonitrile보다 주개 성질이 강한 DMAP가 acetonitrile의 자리에 배위하는 것으로 생각된다.

ABSTRACT. Tris (pentafluorophenyl)indium acetonitrile complexes have been prepared from the reaction of Indium trihalides (halogen=Cl, Br) and bis (pentafluorophenyl) cadmium in acetonitrile, and characterized by elementary analysis, $^{13}C\{^1H\}$-, ^1H- and ^{19}F-NMR spectroscopy and mass spectrometry. The Indium (III) compounds were formed stable 1:1 adducts with acetonitrile. $In(C_6F_5)_3 \cdot$ DMAP has been prepared from the ligand exchange reaction of $In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$ with DMAP in $CH_2Cl_2 \cdot$ DMAP has higher donating character and replaced the CH_3CN through the ligand transfer reaction.

서 론

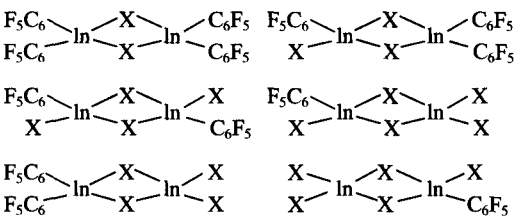
주기율표상에서 3A족(13족) 원소들의 pentafluorophenylelement(III) 화합물들은 Pohlmann과 Brinckmann[1]에 의해 금속 trihalide들과 Grignard 화합물(C_6F_5MgBr)의 halide-pentafluorophenyl 치환반응에 의해 최초로 합성된 이래 연구가 계속 진행되고 있다. 즉 3A족 원소들의 착물 합성은 아래와 같이 Lewis의 산-염기 반응에 의하여 설명할 수 있다.

$$M(III)X_3 + 3(C_6F_5)MgBr \xrightarrow{\text{toluene/}Et_2O} M(III)(C_6F_5)_3 \cdot OEt_2 + 3MgBrX$$

(M = B, In, Ga, Tl; X=Cl, Br)

이러한 Lewis 염기의 전자주게 리간드들과 Lewis 산의 tris(pentafluorophenyl)indium 착물들은 indium trihalide들과 Grignard 화합물(C_6F_5MgBr)의 반응에 의해 합성되지만 기타 여러 방법들이 문헌에 보고되고 있다. 즉 금속치환 반응에 의한 indium 금속과 $Tl(C_6F_5)_2Br$[2,3], $Hg(C_6F_5)_2$[4] 또는 $Bi(C_6F_5)_3$[5]와의 반응에 의한 방법 및 indium 금속과 pentafluoroiodobezene과의 반응에 의한 방법 등이 알려져 있다. 이러한 3A족 원소들의 +3가의 금속화합물들은 그 원소들이 가지고 있는 Lewis 산의 성질에 의해 주로 Lewis 염기인 N-, O-, P- 그리고 As-화합물들의 주개 리간드들과 착물을 형성하여 안정화한다. 또한 pentafluorophenylindium(III) 유도체들로는 중성 4배위 착물인 $In(C_6F_5)_3 \cdot$ L[L=Et_2O(Et=ethyl), dioxane, pyridine, Ph_3P(Ph=phenyl), Ph_3PO, Ph_3AsO, tetradime-

tyhldiamin]과 중성 5배위 착물인 $In(C_6F_5)_3 \cdot L_2$ [L=dimethyl sulfoxide, THF(tetrahydrofurane), $(Ph_2PCH_2)_2$]등이 알려져 있다.[2,4,6,7] 이러한 4배위의 착물들은 사면체의 구조를 가지며 5배위의 착물들은 trigonal bipyramid의 구조를 가지는데, 이러한 입체구조의 요소는 tris(pentafluorophenyl)indium 착물의 배위에 중요한 변수로 작용하는 것으로 알려져 있다. 즉 diethyl ether는 tetrahydrofuran 보다 큰 공간을 차지하기 때문에 4배위착물인 $In(C_6F_5)_3 \cdot OEt_2$를 형성하나 tetrahydrofuran은 diethyl ether 보다 강한 주개 리간드로 작용하기 때문에 5배위착물인 $In(C_6F_5)_3 \cdot (THF)_2$를 형성한다. 이러한 tris(pentafluorophenyl)indium의 강한 전자받개 성향은 pentafluorophenyl 그룹의 전자를 자신쪽으로 강하게 잡아당기는 특성에 기인한다. 이러한 착물들의 합성을 본 연구에서 시도해본 결과, 이들 착물들은 화학적 및 물리적 특성이 매우 유사한 부산물들인 pentafluorophenylindium halide들과 혼합되어 있어 순수한 tris(pentafluorophenyl)indium 착물들의 분리가 매우 어렵다는 것을 알 수 있었다. 즉 이러한 부산물들은 아래와 같이 pentafluorophenylindium halide들이 organoindium halide들과 같은 halogen 다리결합으로 인해 여러 형태의 dimer를 형성하기 때문에 분리를 어렵게 하는 것으로 추측되었다.



X=Cl or Br

따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위해 부산물들로부터 분리할 수 있는 순수한 tris(pentafluorophenyl)indium의 합성방법을 시도하였으며, 결정화된 화합물을 얻기 위해 리간드의 주개 특성을 이용한 리간드의 치환반응에 의해 DMAP와의 착물을 형성시켜 안정화된tris(pentafluorophenyl)indium을 합성하는 연구를 수행하였다.

실 험

시약 및 용매. Pentafluorophenylindium 화합물은 공기와 수분에 매우 민감하므로 모든 반응은 Schlenk-type 장치를 사용하여 질소 분위기하에서 수행되었다. $InCl_3$는 독일의 Heraeus사에서 구입하여 100~110 °C에서 진공 건조후 사용하였으며, Indium metal은 독일의 Roth사, DMAP는 독일의 Lancaster사에서, Br_2과 pentafluoroiodobezene은 독일의 Aldrich사 특급시약을 정제없이 그대로 사용하였다. 또한 $InBr_3$[8], $Cd(C_6F_5)_2 \cdot L$(L=glyme, $2CH_3CN$)[9], $Cd(C_6F_5)_2$[10] 그리고 $In(C_6F_5)_3 \cdot Et_2O$[1]는 직접 합성한 후 사용하였다. 모든 반응에 사용한 용매들은 적절한 건조제를 사용하여 정제한 후 사용하였다.

분석방법 및 측정기기. Indium 금속의 원소분석은 EDTA로 적정하는 방법[11]을 사용하였으며, fluorine의 원소분석은 화합물을 연소시킨 후 NaF 용액에 의한 전위차 적정법[12]을 사용하였다. 또한 합성한 pentafluorophenylindium 착물들의 분석을 위해 $^{13}C\{^1H\}$-, ^1H- 그리고 ^{19}F-NMR 스펙트럼은 Brucker사의 FT-NMR(200 MHz)를, mass 스펙트럼은 Varian MAT사의 CH 5(mass spectrometer)를 사용하여 측정하였다.

착물의 합성

$In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$의 합성. −30 °C의 반응온도에서 $InCl_3$(1.26 g, 5.7 mmol)을 CH_3CN(50 mL)에 용해시킨 후 교반하며 $Cd(C_6F_5)_2$(3.79 g, 8.5 mmol)을 투입한다. 이 혼합용액의 반응온도를 서서히 0 °C로 승온시켜 24시간 교반시킨다. 이 과정에서 백색 침전이 생성된다. 계속해서 반응온도를 상온으로 승온시킨 후 3시간 유지시킨 다음, 반응을 완전히 진행시키기 위하여 온도를 용매의 비등점까지 승온시켜 3시간 더 교반시킨다. 이어서 온도를 상온으로 내린 후 침전물을 여과시킨후 여과액으로부터 용매를 증류시켜 백색의 잔유물이 생성시킨다. 이 잔유물을 petroleum ether로 추출한 후 추출물로 부터 용매를 증류하면 백색의 결정인 $In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$이 얻어지며, 그 무게는 1.59 g이며, 출발물질인 $InCl_3$를 기준으로 하여 수율은 42.7%이다. 원소분석[$InC_{20}H_3F_{15}N$(MW=657)]: 계산치(%): In, 17.04; F, 42.31. 실험치(%): In, 17.48; F, 43.37; ^{19}F-NMR($CDCl_3$): σ −119.6(2, 6-F), −153.5(4-F), −160.9(3, 5-F); ^1H-NMR($CDCl_3$): σ 1.9(s, CH_3); $^{13}C\{^1H\}$-NMR($CDCl_3$): σ 148.7(2, 6-C), 141.7(4-C), 136.8(3, 5-C), 116.3(1-C), 117.2(CN), 1.9(CH_3); EI-MS(20 eV): m/e 616(In

$(C_6F_5)_3^+$, 64.3), 449($In(C_6F_5)_2^+$, 100.0), 301($In(C_6F_5)F^+$, 20.0), 168($C_6F_5H^+$, 89.3), 115(In^+, 41.4), 41(CH_3CN^+, 62.1).

−30 °C의 반응온도에서 $InCl_3$(1.26 g, 5.7 mmol)을 CH_3CN(50 mL)에 용해시킨 후 교반하며 $Cd(C_6F_5)_2$ · glyme(4.54 g, 8.5 mmol)을 투입하였으며, 실험 1.1.과 동일한 결과를 얻었다.

−30 °C의 반응온도에서 $InCl_3$(1.26 g, 5.7 mmol)을 CH_3CN(50 mL)에 용해시킨 후 교반하며 $Cd(C_6F_5)_2$ · $2CH_3CN$(4.49 g, 8.5 mmol)을 투입하였으며, 실험 1.1.과 동일한 결과를 얻었다.

−30 °C의 반응온도에서 $InBr_3$(2.02 g, 5.7 mmol)을 CH_3CN(50 mL)에 용해시킨 후 교반하며 $Cd(C_6F_5)_2$(3.79 g, 8.5 mmol)을 투입하였으며, 실험 1.1.과 동일한 결과를 얻었다.

$In(C_6F_5)_3$ · DMAP의 합성. $In(C_6F_5)_3$ · CH_3CN (0.16 g, 0.24 mmol)을 CH_2Cl_2(15 mL)에 넣고 상온에서 교반시키면서 DMAP(0.03 g, 0.25 mmol)을 투입하여 상온에서 24시간 반응시켰다. 계속해서 용매를 제거하여 백색의 잔류물을 얻었으며, 이를 진공건조하였다. 얻어진 $In(C_6F_5)_3$ · DMAP의 무게는 0.17 g이며, 이는 출발물질인 $In(C_6F_5)_3$ · CH_3CN을 기준으로 하여 96.0%의 수율이다. ^{19}F-NMR($CDCl_3$): σ −116.8(2,6-F), −154.5(4-F), −160.6(3,5-F); ^{1}H-NMR($CDCl_3$): σ 2.8(s, CH_3), 6.3(d/m, 3, 5-CH), 7.8(d/m, 2,6-CH); ^{13}C{^{1}H}-NMR($CDCl_3$): σ 148.4(2, 6-C), 141.1(4-C), 136.9(3, 5-C), 117.1(1-C), 37.9(CH_3/DMAP), 153.7(C_4/DMAP), 146.7(C2,6/DMAP), 105.8(C3,5/DMAP); EI-MS(20 eV): m/e 616($In(C_6F_5)_3^+$, 15.7), 571($In(C_6F_5)_2$ · $DMAP^+$, 17.5), 449($In(C_6F_5)_2^+$, 64.5), 423($In(C_6F_5)F$ · $DMAP^+$, 2.8), 301($In(C_6F_5)F^+$, 16.4), 237(In · $DMAP^+$, 2.8), 168($C_6F_5H^+$, 14.3), 122($DMAP^+$, 100.0), 121(DMAP-H^+, 78.6), 94($N_2C_5H_6^+$, 6.4), 78($N_2C_5H_6^+$, 4.3), 44($N_2C_5H_6^+$, 6.4).

$In(C_6F_5)_3$ · Et_2O(0.17 g, 0.25 mmol)을 CH_2Cl_2(15 mL)에 넣고 상온에서 교반시키면서 DMAP(0.03 g, 0.25 mmol)을 투입하여 24시간 반응시켰으며, 실험 2.1.과 동일한 결과를 얻었다.

결과 및 고찰

$In(C_6F_5)_3$ · CH_3CN의 합성. Pentafluorophenylcadmium 화합물은 pentafluorophenylmetal 화합물(metal= Ag, Hg, Bi 등)들의 합성을 위해 *Grignard* 화합물 대신 pentafluorophenyl 그룹 치환화합물로 많이 사용된다.[13,14,15] 금속 halide들과 pentafluorophenylcadmium 화합물과의 반응은 Pearson의 HSAB-principle[16]에 기초를 둔 산-염기 반응으로 다음과 같이 설명할 수 있다.

$$Cd(R_f)_2 \rightleftharpoons [Cd(R_f)]^+ + \underset{\text{"soft base"}}{<R_f^->}$$

$$MX_n \cdot L \rightleftharpoons X^- + \underset{\text{"soft acid"}}{[MX_{n-1} \cdot L]^+}$$

$$[MX_{n-1} \cdot L]^+ + <R_f^-> \rightleftharpoons MX_{n-1}(R_f) + L$$

(M: metal atom, X: halogen, L: solvent with donor, R_f: perfuoroorganyl group, propeties donor molecules complexed with $Cd(R_f)_2$ or omitted)

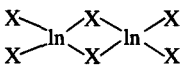
또한 indium trihalide들과 pentafluorophenylcadmium 화합물의 반응도 산-염기 반응으로 수행한 결과, *Table* 1에 제시한 것과 같이 용매의 유전율[17]도 중요한 변수로 작용하므로, 따라서 다음과 같이 indium trihalide들은 극성 용매인 CH_3CN과 glyme에서는 해리된 형태나 복합물 형태로 존재하는 것을 알 수 있다.[18]

$$2InCl_3 \cdot 2CH_3CN \rightleftarrows [InCl_2 \cdot 4CH_3CN]^+ + [InCl_4]^-$$

or

$$InCl_3 + 6CH_3CN \rightleftarrows [In \cdot 6CH_3CN]^+ + 3Cl^-$$

이와같이 acetonitrile이 배위하는 양이온의 형성은 본 실험에서 pentafluorophenyl 그룹의 치환반응을 순조롭게 진행시킨다. 그러나 indium halide들은 약한 극성 용매인 dichloromethane에서 수소결합에 의해 다음과 같이 안정된 dimer로 존재하는 것으로 생각된다.



X=Halogen

또한 Indium trihalide들과 pentafluorophenylcadmium 화합물의 반응은 극성용매에서 실시하였으므로, 하나의 acetonitrile 분자가 배위한 tris(pentafluoro-

Table 1. Conductivity of $InCl_3$ in different solvents[17]

solvent	$\Lambda(\Omega^{-1}\,cm^2\,mol^{-1})$	$C(mol \cdot cm^{-3})$
CH_2Cl_2	0.074	$3.03 \cdot 10^{-3}$
CH_3CN	49.967	$1.98 \cdot 10^{-6}$

Table 2. ^{19}F-NMR data of $In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$ in variation with solvents (σ in ppm)

F-coordination	in acetonitrile	in toluene
ortho position	−119.2	−118.8
para position	−155.2	−151.7
meta position	−161.9	−159.8

phenyl)indium 화합물의 합성은 다음과 같은 형태로 추측된다.

$$3\ Cd(C_6F_5)_2 + 2\ InCl_3 \xrightarrow{CH_3CN} 2\ In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN + 3\ CdCl_2$$

이를 증명하기 위해 상기의 반응에서 합성된 acetonitrile 착물에 대한 ^{19}F-NMR 스펙트럼 분석 결과를 *Table* 2에 제시하였다. ^{19}F-NMR 스펙트럼의 chemical shift는 전형적인 pentafluorophenylindium 화합물을 나타내었으며 $In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$는 용매의 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 즉 극성 용매인 acetonitrile에서는 여러개의 acetonitrile이 pentafluorophenylindium 화합물 주위에 배위하여 비극성 용매인 toluene에서 보다 fluorine 원자들에 의한 peak들이 모두 높은 장으로 이동하는데, 특히 para 위치의 fluorine 원자들의 전자밀도가 더욱 높아져 높은 장으로 이동한다고 볼 수 있다.

^{1}H-와 ^{13}C{^{1}H}-NMR 스펙트럼의 결과는 acetonitrile과 배위하는 것을 보여주고 있으며, 원소분석에서도 하나의 acetonitrile분자가 배위하는 것을 알 수 있었다.

또한 기존의 합성방법보다 indium trihalide들과 pentafluorophenylcadmium의 반응에서는 부산물 형성이 거의 없어 이를 분리하는 문제점을 제거하였으며, 높은 수율의 순수한 $In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$를 얻을 수 있었다.

$In(C_6F_5)_3 \cdot DMAP$의 합성. Pentafluorophenylindium 화합물들을 더욱 안정화하고 결정화한 상태로 얻기 위해 pentafluorophenylindium 화합물의 acetonitrile 또는 diethyl ether 착물들을 DMAP와 치환반응을 시켰으며, 착물의 치환과정은 다음과 같다.

$$In(C_6F_5)_3 \cdot L + DMAP \rightarrow In(C_6F_5)_3 \cdot DMAP + L$$
$$(L=CH_3CN,\ O(C_2H_5)_2)$$

이를 증명하기 위해 상기의 반응에서 치환된 DMAP 착물에 대한 ^{19}F-NMR 스펙트럼의 분석결과는 *Table* 3에 제시하였다. *Table* 3에서 알수 있듯이 $In(C_6F_5)_3 \cdot DMAP$의 ortho 위치의 fllurine 원자들과 para 위치의 fluorine 원자들에 의한 chemical shift가 반응물인 $In(C_6F_5)_3 \cdot L$의 chemical shift와 비교하여 볼 때, ortho 위치의 chemical shift는 낮은 장으로 이동하고, para 위치의 chemical shift는 높은 장으로 이동한다. 이는 CH_3CN 또는 $O(C_2H_5)_2$ 리간드가 DMAP와 치환된 것을 증명해 준다.

Table 3. ^{19}F-NMR data of $In(C_6F_5)_3 \cdot DMAP$ in $CDCl_3$ (σ in ppm)

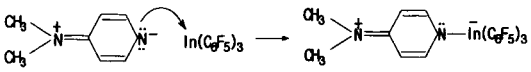
	$In(C_6F_5)_3 \cdot DMAP$	$In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$	$In(C_6F_5)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$
F (2, 6)	−116.8	−119.6	−118.5
F (4)	−154.5	−153.5	−152.4
F (3, 5)	−160.6	−160.6	−160.9

또한 스펙트럼의 분석결과에 의하면 dimethylaminopyridine이 acetonitrile과 diethyl ether 보다 매우 강하게 배위를 하는 리간드로 작용하여 pentafluorophenylindium 화합물과 배위되어 있는 acetonitrile 또는 diethyl ether를 대체한다고 생각된다.

Dimethylaminopyridine의 매우 강한 주개성질은 다음과 같이 형식적인 zwitterionic immoniumamide와 공명구조를 가지는 것을 근거로 볼 수 있다.

그러므로 pyridine의 질소원자가 indium 원자와 배위결합을 하는 것으로 설명할 수 있다. Zwitterionic immoniumamide는 indium 원자와 배위하여 immoniumamidoindate의 형태를 가지는 것을 추측할 수 있는 이유는 ^{19}F-NMR 스펙트럼에서 para 위치의 fluorine 원자의 chemical shift의 이동으로 알 수 있다. *Table* 3에서 para 위치의 fluorine 원자들의 전자밀도가 증대하여 ^{19}F-NMR resonance peak가 −154.5 ppm으로 diethyl ether 또는 acetonitrile 착물의 각각 −152.4 ppm, −153.4 ppm 보다 높은 장으로 이동하였다. 이것은 para 위치의 fluorine 원자들이 전자구름에 의해서 차폐된 것을 나타내며, 이와 동시에 pentafluorophenyl 그룹의 ortho 위치의 fluorine 원자들의 전자밀도가 감소하여 ^{19}F-NMR resonance peak가 −116.8 ppm으로 diethyl ether 또는 acetonitrile 착물의 각각 −118.5 ppm, −119.6 ppm 보다 낮은 장

으로 이동하였다. 따라서 dimethylaminopyridine과 배위된 pentafluorophenylindium 화합물은 다음과 같이 zwitterion을 가진 화합물로 나타낼 수 있다.



이를 증명하기 위해 DMAP 리간드로 치환된 착물의 $^{13}C\{^1H\}$-NMR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 *Table* 4에 $In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$과 CH_3CN의 $^{13}C\{^1H\}$-NMR 스펙트럼과 비교하여 제시하였다. Acetonitrile 착물의 pentafluorophenyl 그룹의 C1 peak는 116.3 ppm으로 나타나는데 반해 DMAP와 착물을 형성하여 전자밀도가 감소한 pentafluorophenyl 그룹의 C1 peak는 낮은 장으로 이동하였다. 또한 자유 리간드의 C4에 의한 peak는 152.5 ppm으로 나타나는데 비하여 착물을 형성한 DMAP의 C4에 의한 peak는 153.7 ppm으로 낮은 장으로 이동하였으며, 자유 리간드의 C2,6에 의한 peak는 148.4 ppm으로 나타난 반면 착물을 형성한 DMAP의 C2,6에 의한 peak는 146.7 ppm으로 높은 장으로 이동하였다. 또한 acetonitrile 착물에서 나타나는 acetonitrile의 탄소들에 의한 peak들은 본 실험에서는 나타나지 않았다.

^1H-NMR 스펙트럼의 결과를 *Table* 5에 acetonitrile착물과 자유 리간드의 ^1H-NMR data와 비교하여 제시하였다. Acetonitrile의 양성자에 의한 peak는 본 실험에서는 나타나지 않았으며 자유 리간드 DMAP의 3, 5 위치의 양성자에 의한 peak는 6.5 ppm, 2, 6 위치의 양성자에 의한 peak는 8.1 ppm으로 나타나는데 반해 착물을 형성한 DMAP의 3, 5 위치의 양성자에 의한 peak는 6.3 ppm, 2, 6 위치의 양성자에 의한 peak는 7.8 ppm으로 모두 낮은 장으로 이동하였다.

Table 4. $^{13}C\{^1H\}$-NMR spectrum of $In(C_6F_5)_3 \cdot DMAP$ in $CDCl_3$(σ in ppm)

coordination	$In(C_6F_5)_3 \cdot$ DMAP	$In(C_6F_5)_3 \cdot$ CH_3CN	DMAP
C (2, 6)	148.4	148.7	–
C (4)	141.1	141.7	–
C (3, 5)	136.9	136.8	–
C (1)	117.6	116.3	–
$N(CH_3)_2$/DMAP	37.9	–	37.3
C (4)/DMAP	153.7	–	152.5
C (2, 6)/DMAP	146.7	–	148.4
C (3, 5)/DMAP	105.8	–	105.0
CH_3CN	–	117.2	–
CH_3CN	–	1.9	–

Table 5. ^1H-NMR spectrum of $In(C_6F_5)_3 \cdot DMAP$ in $CDCl_3$(σ in ppm)

$In(C_6F_5)_3 \cdot DMAP$		$In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$		DMAP	
σ	sp. coordination	σ	sp. coordination	sp.	coordination
2.8 s	CH_3(DMAP)	1.9 s	CH_3CN	2.8s	CH_3
6.3 d/m	CH(3, 5)(DMAP)			6.5d/m	CH (3, 5)
7.8 d/m	CH(2, 6)(DMAP)			8.1d/m	CH (2,6)

DMAP착물의 mass 스펙트럼의 결과는 $[DMAP]^+$, $[In(C_6F_5)_2 \cdot DMAP]^+$ 그리고 $[In(C_6F_5)_3]^+$의 peak들이 나타났다.

결 론

Indium(III) trihalide(halogen=Cl, Br)들과 bis(pentafluorophenyl)cadmium의 반응하에서 합성된 acetonitrile과 배위한 tris(pentafluorophenyl)indium을 어려움없이 분리하였으며, 이 화합물은 원소분석, 핵자기공명과 질량분석의 결과에 의해 pentafluorophenylindium 화합물과 acetonitrile이 1:1로 배위된다는 것으로 알 수 있었다. 핵자기 공명과 질량분석의 결과에 의하면 $In(C_6F_5)_3 \cdot L(L=CH_3CN, O(C_2H_5)_2)$과 DMAP의 반응에서 리간드를 치환시켜 $In(C_6F_5)_3 \cdot DMAP$를 합성되는 과정에서 리간드들의 치환은 acetonitrile보다 주개성질이 강한 DMAP가 acetonitrile의 자리에 배위하는 결과로 추측된다.

인 용 문 헌

1. Pohlmann, J. L. W.; Brinckmann, F. E. *Z. Naturforsch.* **1965**, *20b*, 5.
2. Deacon, G. B.; Parrot, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 287.
3. Deacon, G. B.; Parrot, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, P17.
4. Deacon, G. B.; Parrot, J. C. *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 1771.
5. Deacon, G. B.; Johnson, I. K. *Inorg. Nucl. Chem. Letter* **1972**, *8*, 271.
6. Cohen, S. C.; Massay, A. G. *Adv. Fluorine Chem.* **1970**, *6*, 149.
7. Deacon, G. B.; Parrot, J. C. *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1169.
8. Brauer, G. *Handbuch der Praeparativen Anorganischen Chemie*; Ferdinand Enke Verlag, Sttut-

gart, **1978**, II. Bd. 868.
9. Lange, H.; Naumann, D. *J. Fluorine Chem.* **1984**, *26*, 1.
10. Schmeisser, M.; Weidenbruch, M. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2306.
11. Pribil, R. *Komplexone in der chemischen Analyse*; 1. Auflage; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, 1961; l.
12. Campbell, A. D.; Dawson, P. A. *Mikrochim. Acta.* **1983**, *1*, 489.
13. Trinius, F, *Ph. D. Thesis*, Universitaet zu Koeln. 1993.
14. Layeghi, H.; Naumann, D.; Tyrra, W. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 355.
15. Naumann, D.; Tyrra, W. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 323.
16. Pearson, R. G. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734.
17. Naumann, D.; Strauss, W.; Tyrra, W. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *407*, 1.
18. Reedijk, J.; Groenveld, W. L. Rec. *Trav. Chim.* **1968**, *87*, 552.