

## 아미노포스핀류를 포함하는 팔라듐(II) 착물 (제 1 보). [Pd(L)X<sub>2</sub>] (X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>)의 합성과 성질

都命基<sup>1</sup> · 金奉坤

영남대학교 이과대학 화학과

(1982. 7. 10 접수)

## Palladium(II) Complexes of Aminophosphines (I). Characterization and Synthesis of [Pd(L)X<sub>2</sub>] with X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>

Myung-Ki Doh<sup>1</sup> and Bong-Gon Kim

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 632, Korea

(Received July 10, 1982)

요 약.  $\pi$ -전자받게로서 phosphorus 원자를 가지고 있는 aminophosphine 류, *trans*-1, 2-bis[(diphenylphosphino)amino]cyclohexane, 1, 2-bis[(diphenylphosphino)amino]propane 을 포함하는 새로운 팔라듐(II) 착물, [Pd(L)X<sub>2</sub>] (X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>)을 합성하고, aminophosphine류와 한자리 리간드를 갖는 Pd(II) 착물의 결합특성을 IR, UV 등으로 조사하였다. 7원 킬레이트 고리를 형성하는 aminophosphine 류 중에 있는 phosphorus 원자의 전자효과 및 입체효과에 따라 두자리성 리간드인 thiocyanate 는 Pd-NCS 로 배위되며, 한자리 리간드에 따른 분광화학 계열은 NCS<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>I<sup>-</sup> 순으로 나타났다.

**ABSTRACT.** Several new [Pd(L)X<sub>2</sub>] complexes have been prepared with aminophosphines (L) such as *trans*-1, 2-bis[(diphenylphosphino)amino]cyclohexane and 1, 2-bis[(diphenylphosphino)amino]propane that contain phosphorus atom as  $\pi$ -electron acceptor, and the bond character of complexes have been investigated by means of infrared and electronic spectroscopy. It was found that thiocyanate ions are N-coordinated possibly due to the steric and electronic influence of the phosphorus atom in aminophosphines that formed seven-membered chelate rings, and that spectrochemical series that is derived from the electronic spectra of the complexes is NCS<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>I<sup>-</sup>

### 서 론

$\pi$ -전자받게인 phosphorus 원자를 포함하는 phosphine 류나 diphosphine 류는 soft base 로써 soft-soft interaction<sup>1</sup>에 따라 Pd(II), Pt(II), Rh(I) 등과 같은 낮은 원자수를 가진 금속과 쉽게 결합을 형성한다고 알려져 있으며<sup>2</sup>, Basolo 와 Burmeister<sup>3</sup> 등은 한자리 리간드인 phosphine 류를 포함하는 팔라듐(II) 착물, [Pd(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>]에서 나타난 IR 스펙트럼으로 두자리성 리간드

인 SCN<sup>-</sup>의 결합특성을 조사하였고, Meek<sup>4</sup> 등은 두자리 리간드로써 1, 2-bis(diphenylphosphino)ethane(dpe)을 포함하는 팔라듐(II) 착물, [Pd(dpe)X<sub>2</sub>], (X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>) 대한 UV 및 IR 스펙트럼으로 분광화학계열 및 SCN<sup>-</sup>의 배위양상을 보고하였다. 또한 Steffen과 Palenik 등은 [Pd(P-P)(SCN)<sub>2</sub>], [Pd(P-P)Cl<sub>2</sub>], P-P=(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 착물을 합성하고, 동시에 X-선 결정구조 해석<sup>5,6</sup>에서 diphosphine 류의 전자효과 보다도 입체장해의 영향을 받아

thiocyanate의 배위양상이 달리 나타난다고 하였다<sup>5</sup>.

본 연구에서는 diphosphine 류와 짧은 구조를 가지고, 7원 킬레이트 코리를 형성하는 aminophosphine 류 (L)로써, *trans*-1, 2-bis[(diphenylphosphino)amino]cyclohexane, 1, 2-bis[(diphenylphosphino)amino]propane<sup>7</sup> 등을 포함하는 새로운 팔라듐(II) 착물,  $[Pd(L)X_2]$ ,  $X=Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NCS^-$  등을 합성하고 aminophosphine 류와 팔라듐(II) 이온간의 결합특성을 한자리 리간드의 분광학적 성질과 thiocyanate의 배위양상으로 조사하였다.

## 실 험

**1. 시약 및 용매.** 1, 2-diaminocyclohexane, 1, 2-diaminopropane, chlorodiphenylphosphine, triethylamine 등은 Tokyo Kasei 제 GR 특급, palladium chloride는 Junsei 제 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, benzene은 일반적인 방법으로 무수  $CaCl_2$ 로 정제하였다.

**2. Aminophosphine 류의 합성.** *trans*-1, 2-Bis[(diphenylphosphino)amino]cyclohexane ( $L_1$ )은 Fujita 등의 방법<sup>7</sup>에 따라 2.0g의 *trans*-1, 2-diaminocyclohexane<sup>8</sup> (0.017 mol)을 50 ml benzene에 넣고 4.96g의 chlorodiphenylphosphine (0.034 mol)과 3.6g의 triethylamine (0.034 mol)을 질소 기류하에 반응시켜 12시간 동안 교반한 뒤에 생성된 triethylamine hydrochloride를 제거하고, 여액을 감압농축한 다음 100ml ether를 첨가하여 1시간 동안 가열환류한 뒤에 생성된 여분의 triethylamine hydrochloride를 여과하여 완전히 제거하고 여액을 감압농축하여 흰색 결정을 얻었다.

수득율: 62% mp; 120~121°C

1, 2-Bis[(diphenylphosphino)amino]propane ( $L_2$ )의 합성은  $L_1$ 과 동일한 방법으로 반응시켜 오일상을 얻었으며, 적외선 스펙트럼으로 확인하였다.

수득율: 65%

**3. 팔라듐(II) 착물의 합성.**  $[Pd(L_1)Cl_2]$ 의 합성은 Jenkins 등의 방법<sup>9</sup>에 따라 0.42g의

*bis*(benzonitrile)dichloropalladium(II)<sup>10</sup> (1.5 mmol)를 건조한 benzene 10ml에 녹이고 여기에 질소기류를 통하면서 0.7g의 aminophosphine ( $L_1$ ) (1.5 mmol)을 빠르게 주사기로 가해주었더니 용액은 즉시 붉은색에서 황색으로 변하면서 황색침전이 얻어졌으며, 계속하여 30분간 교반한 뒤에 10ml의 *n*-hexane를 가해 주었더니 침전은 완전히 생성되었다. 얻어진 연한 황색 결정을 여과하고 *n*-hexane으로 세척한 뒤에  $P_2O_5$ 을 넣은 진공 데시케이터내에서 건조하였다.

수득율: 82% mp; 154~156°

$[Pd(L_2)Cl_2]$  착물도  $[Pd(L_1)Cl_2]$ 와 동일한 방법으로 합성하였다.

수득율: 85% mp; 158~159°C

얻어진 착물의 원소 분석치는 Table 1과 같으며, NMR로서 각 특성기의 존재를 확인하였다.

$[Pd(L_1)Cl_2]$ ; 1, 2~1.8(*m*,  $CH_2$ ), 3.6~3.8(*m*,  $CH$ ), 7.2~8.2(*m*,  $C_6H_5$ )

$[Pd(L_2)Cl_2]$ ; 0.9~1.5(*m*,  $CH_3$ ), 2.4(*m*,  $CH_2$ ), 3.0~3.2(*m*,  $CH$ ), 6.9~7.9(*m*,  $C_6H_5$ )

$[Pd(L)X_2]$  ( $X=Br^-$ ,  $I^-$ )의 합성은 0.2g의  $[Pd(L)Cl_2]$  (0.3 mmol)을 5ml  $CH_2Cl_2$  용액에 녹이고, 여기에 5ml의 물에 녹인 0.45 mmol의 NaBr 또는 NaI을 질소 기류하에 반응시켜 30분간 교반한 뒤에 dichloromethane으로 추출한 다음 10ml의 ether를 첨가하여 각 착물을 얻었다.

수득율:  $[Pd(L_1)Br_2]$ ; 75% mp; 176~177°C (color) yellow

$[Pd(L_1)I_2]$ ; 70% mp; 182~185°C orange yellow

$[Pd(L_2)Br_2]$ ; 78% mp; 186~188°C yellow

$[Pd(L_2)I_2]$ ; 74% mp; 189~190°C orange yellow

$[Pd(L)(NCS)_2]$ 의 합성은 Meek 등의 방법<sup>4</sup>에 따라서  $PdCl_2$ 로부터 합성한 0.28g  $K_2[Pd(SCN)_4]$  (1 mmol)을 40ml의 ethanol에 녹인 다음, 여기에 1 mmol의 aminophosphine을 5ml ethanol에 녹인 용액을 질소 기류하에 첨가하고 12시간 동안 교반하여 연한 황색침전물을 얻었다.

반응혼합물을 여과하고 ethanol과 ether로 세

Table 1. Analytical data for the Complexes.

Complexes	C		H		N	
	Found	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd
Pd(C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	55.10	54.71	4.98	4.86	4.53	4.25
Pd(C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub>	56.47	56.30	5.12	4.84	8.53	8.47
Pd(C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	52.64	52.30	4.74	4.52	4.23	4.52
Pd(C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	47.86	47.60	4.51	4.25	8.05	7.93

착한 뒤에 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 ethenol로써 재결정하였다.

수득율 : [Pd(L<sub>1</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] ; 62%

mp. ; 201~203°C pale yellow

[Pd(L<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] ; 65%

mp ; 208~211°C pale yellow

4. 측정. 가시 및 자외선 흡수 스펙트라는 Hitachi UV-303분광광도계를 사용하여 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용액중에서 측정하였으며, 적외선 스펙트라는 Hitachi IR 260-30 적외선 분광광도계를 이용하여 4000~400cm<sup>-1</sup> 범위에서 KBr Pellet로 측정하였고, <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼은 Varian-EM-360A (60MHz) 분광계를 사용하여 얻었다.

유기 미량 분석 (C, H, N)은 Perkin Elmer Model 240 원소 분석기를 사용하였다.

### 결과 및 고찰

지금까지 보고된 diphosphine류(diphos), 를 포함하는 팔라듐 (II) 착물, [Pd(diphos)X<sub>2</sub>]의 합성 방법에는 [PdX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup><sup>4</sup>, benzonitrile 착물<sup>9</sup>, 또는 acetonitrile 착물<sup>11</sup>에 diphosphine 류를 직접 반응시키는 방법이 보고되어 있으나, [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>에 aminophosphine 류를 반응시켰더니 수득율이 낮았으며, [Pd(L)Br<sub>2</sub>] 및 [Pd(L)I<sub>2</sub>] 착물의 합성은 어려웠다.

따라서 [Pd(L)Cl<sub>2</sub>] 착물의 합성은 Doyle 등의 방법<sup>10</sup>에 의해 합성한 benzonitrile 착물, trans-[Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]을 이용하여, Jenkins 등의 방법<sup>9</sup>에 따라 benzene 용액중에서 aminophosphine을 당량비로 혼합하고 질소 기류하에서 반응시켰더니, 용액은 붉은 색에서 즉시 황색으로 변하여 황색 침전물이 얻어졌다. 생성된 연한 황색 착물은 공기중에서 안정하였고, 얻어진 착물

Table 2. Electronic Spectral Data for the Complexes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

X <sup>-</sup>	Pd(C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> )X <sub>2</sub>		Pd(C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> )X <sub>2</sub>		Pd(dpe)X <sub>2</sub> <sup>4</sup>
	λ <sub>max</sub>	ε	λ <sub>max</sub>	ε	λ <sub>max</sub>
NCS	308nm	7136	308nm	6804	(NCS) (NCS) 354
Cl	338	6450	335	5428	344
Br	365	5856	362	5280	357
	410 sh	1865	408 sh	1850	410 sh
I	410	4510	406	2950	400
	490 sh	2640	490 sh	1230	500 sh

의 원소 분석치는 계산치와 잘 일치하였다.

이와 같이 합성한 [Pd(L)Cl<sub>2</sub>] 착물을 소량의 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용액에 녹이고 NaBr 또는 NaI 수용액을 질소기류하에 반응시켜 [Pd(L)X<sub>2</sub>] 착물을 합성하였다. (여기서 X=Br<sup>-</sup> 또는 I<sup>-</sup>), 또한 두자리성 리간드인 thiocyanate를 포함하는 팔라듐(II) 착물, [Pd(L)(NCS)<sub>2</sub>]의 합성은 Meek 등의 방법<sup>4</sup>에 따라서 [Pd(SCN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>의 ethanol 용액에 aminophosphine 을 반응시켜 충분히 교반한 뒤에 생성된 연한 황색 침전을 여과하고, 이때 생성 가능한 [Pd(L)][Pd(SCN)<sub>4</sub>] 착물은 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에 불용성이므로 dichloromethane 과 ether로써 재결정하여 연한 황색의 순수한 [Pd(L)(NCS)<sub>2</sub>] 착물을 얻었다. 얻어진 착물의 UV 및 IR 스펙트럼은 Table 2 및 Table 3에 표시하였다.

aminophosphine 류가 팔라듐(II) 이온에 배위할 때 생성 가능한 구조는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 세가지 가능한 형태를 볼 수 있다. aminophosphine 류 중에 존재하는 P, N 원자가 팔라듐(II) 이온에 배위하여 5원 및 6원 킬레이트 화합물을 형성하는 (I), (II)의 구조는 킬레이트 고리의 안정성<sup>12</sup>을 고려한다면 생성 가능

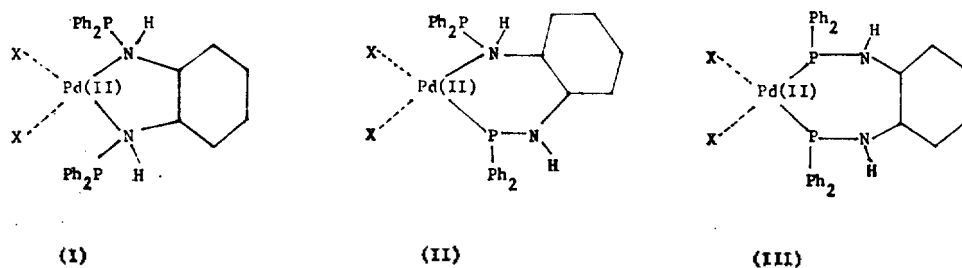
할 것이나, aminophosphine 류 중에 존재하는 diphenylphosphine 기의 입체장애와 N 원자의 전자효과 때문에 생성이 어려울 것이며, Table 3 의 IR 스펙트럼 자료에서 aminophosphine 류 중에 있는 N-H 신축진동 흡수띠가 팔라듐(II) 이온에 배위하였을 때도 역시  $3400\sim 3385\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고 이동이 되지 않는 것으로 보아 입증된다. aminophosphine 류 중에 포함된 P 원자가 팔라듐(II) 이온에 배위하여 7원 킬레이트 고리를 형성하는 구조(III)의 경우, 일반적으로 diamine 류에서 나타나는 킬레이트 고리의 안정성을 고려한다면 어려울 것으로 생각되나, Table 3 과 Fig. 2 에서 나타난 IR 스펙트럼 자료에서 보면 aminophosphine 류에서 나타난  $1180\text{cm}^{-1}$  근처의

P-N 신축진동 흡수띠<sup>13</sup>와  $1100\text{cm}^{-1}$  근처의 C-N 신축 진동 흡수띠가 broad 하고 강한 흡수띠를 보여주었으나, 팔라듐(II) 이온에 배위하였을 때는  $1180\text{cm}^{-1}$  근처의 P-N 신축진동 흡수띠로 추정되는 흡수띠가 없어진 것으로 보아, 리간드가 금속에 배위되므로 해서 inactive 해진 것으로 생각되며, 또한  $1390\text{cm}^{-1}$  근처에서 약한 흡수띠를 보여주는 것은 aminophosphine 류의 P-Ph 에서 phenyl ring에 존재하는  $-\text{CH}_2-$  중의 C-H 굽힘진동 흡수띠( $1435\text{cm}^{-1}$ ; amine 류의  $-\text{CH}_2-$  와 P-Ph 중의  $-\text{CH}_2-$ 의 overlap)가 더 낮은 진동수 쪽으로 이동되어 나타난 현상으로 보아  $\pi$ -역제공을 받을 수 있는 aminophosphine 류 중의 P 원자가 팔라듐(II) 이온에 배위 (구조III)하여 나타난 특

Table 3. Selected IR Absorption Bands of Ligands and Complexes

Compounds	Characteristic absorption band ( $\text{cm}^{-1}$ )					
	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{P-N}}$	$\delta_{\text{P-Ph}}^a$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-S}}$
L <sub>1</sub>	3400-3380s	1180s	1435	1115s	.	.
L <sub>2</sub>	3400-3385s	1185s	1435	1120s	.	.
Pd(L <sub>1</sub> )Cl <sub>2</sub>	3400-3384s	1120sh	1390w	1100s	.	.
Pd(L <sub>1</sub> )Br <sub>2</sub>	3400-3384s	1120sh	1387w	1100s	.	.
Pd(L <sub>1</sub> )I <sub>2</sub>	3400-3384s	1115sh	1390w	1100s	.	.
Pd(L <sub>1</sub> )(NCS) <sub>2</sub>	3400-3384s	1115sh	1390w	1100s	2100s bd	815w
Pd(L <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	3405-3380s	1115sh	1387w	1100s	.	.
Pd(L <sub>2</sub> )Br <sub>2</sub>	3405-3380s	1115sh	1390w	1100s	.	.
Pd(L <sub>2</sub> )I <sub>2</sub>	3405-3380s	1120sh	1385w	1095s	.	.
Pd(L <sub>2</sub> )(NCS) <sub>2</sub>	3405-3380s	1115sh	1386w	1095s	2095s bd	820w

<sup>a</sup>=CH<sub>2</sub>:  $1435\text{cm}^{-1}$  and overlap. s; strong, bd; broad, w; weak, sh; shoulder



Five-membered chelate ring      Six-membered chelate ring      Seven-membered chelate ring  
 $x = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCS}^-$        $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$

Fig. 1. Three possible chelate rings of *trans*-1,2-bis[(diphenylphosphino)amino]cyclohexane (L<sub>1</sub>) and Pd(II).

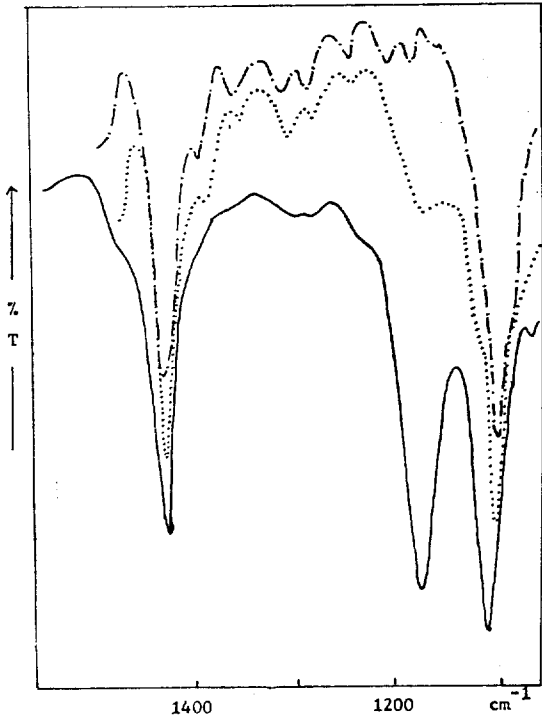


Fig. 2. The 1500~1100cm<sup>-1</sup> region of the infrared spectra. Ligand 1; —, [Pd(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>]; ·····, [Pd(L<sub>1</sub>)NCS<sub>2</sub>]; -·-·-

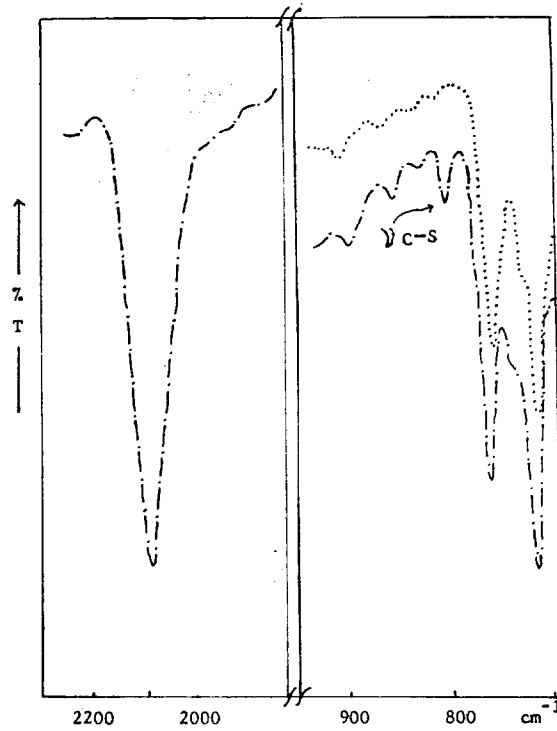


Fig. 3. The C≡N stretching (2000~2200cm<sup>-1</sup>) and C-S stretching (700~900cm<sup>-1</sup>) region of the infrared spectra. [Pd(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>]; ·····, [Pd(L<sub>1</sub>)NCS<sub>2</sub>]; -·-·-

성이라 생각되며, aminophosphine 류를 포함하는 로듐(I) 착물에서와 동일한 현상<sup>14</sup>이었다. 또한 diphosphine 류를 포함하는 팔라듐(II) 착물에서 두자리성 리간드인 SCN<sup>-</sup>의 배위특성이 diphosphine 류의 킬레이트 고리수에 따라서 Pd-SCN 또는 Pd-NCS 형으로 배위양상의 차이를 가져온다는 보고가 있으므로<sup>5</sup>, 7원 킬레이트 고리를 형성하는 aminophosphine 류와 thiocyanate 포함하는 착물, [Pd(L)(NCS)<sub>2</sub>]을 합성하고, IR 스펙트럼으로 thiocyanate의 배위 양상을 조사하여 aminophosphine 류와 Pd(II)이온간의 결합성을 고찰하였으며, Fig. 3에서 [Pd(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>]와 [Pd(L<sub>1</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] 착물의 IR 스펙트럼을 비교 표시하였다. [Pd(L<sub>1</sub>)(NCS)<sub>2</sub>]와 [Pd(L<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] 착물에서는 NCS<sup>-</sup> 중의 C≡N 신축진동 흡수띠가 2100 cm<sup>-1</sup> 근처에서 broad 하고 강한 흡수띠를 보여 주었으며, NCS 중의 C-S 신축진동 흡수띠는 815cm<sup>-1</sup> 및 820cm<sup>-1</sup>에서 각각 약하게 나타났다.

일반적으로 이온성 thiocyanate, K-SCN 에서 C-S 신축진동 흡수띠는 749cm<sup>-1</sup>에서 나타나며<sup>15</sup>, thiocyanate가 전이금속에 배위하였을 때 C-S 신축진동 흡수띠가 M-SCN 형에서는 690~720cm<sup>-1</sup> 이며, M-NCS 형으로 배위되었을 경우는 780~860cm<sup>-1</sup>에서 나타난다는 사실<sup>16</sup>로 미루어 볼 때 aminophosphine 류를 포함하는 팔라듐(II) 이온에 thiocyanate가 배위하였을 때 얻어진 815~820 cm<sup>-1</sup>의 흡수띠는 Pd-NCS 형으로 배위되므로써 나타난 C-S 신축진동 흡수띠로 볼 수 있다. 이러한 사실은 Pd-SCN 착물에서는 Pd-S-C≡N 형으로, Pd-NCS 착물에서는 Pd-N=C=S 형으로 전자배열의 양상이 달라져 후자가 이중결합성이 우세하기 때문이라고 생각되며, 두 자리 리간드인 diphosphine 류를 포함하는 팔라듐(II) 착물, [Pd(diphos)(SCN)<sub>2</sub>]에서 나타난 SCN<sup>-</sup>의 IR 스펙트럼 결과와 일치하였다<sup>4</sup>. 또한 Steffen 과 Palenik 등은 [Pd{(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

(SCN)<sub>2</sub> 착물에 대한 X-선 결정구조<sup>6</sup> 해석에서 킬레이트 고리수가 증가함에 따라 전자효과 보다는 입체 효과가 크게 작용하여  $n$ 가 1일때는 Pd-SCN,  $n$ 가 2일때는 Pd-SCN 및 Pd-NCS 형, 킬레이트 고리수가 가장 큰 6원 킬레이트 고리 ( $n=3$ )를 형성하는 착물에서는 P-Pd(II)-P 사이의 결합 각이 89.1°로써 증가되어 Pd-NCS 형으로 배위되며 *trans*-1, 2-bis[(diphenylphosphino)amino]cyclohexane(L<sub>1</sub>)을 포함하는 로듐(II) 착물의 X-선 결정 구조 해석<sup>17</sup>에서도 P-Rh(I)-P 사이의 결합각이 89.9°를 이룬다는 사실로 보아 aminophosphine 류 중의  $\pi$ -전자 받게인 phosphorus 원자가 팔라듐(II) 이온에 결합하므로써 팔라듐(II) 이온이 여문산으로 작용하는 성질이 증가하게 되어 Pd-NCS 형으로 결합할려는 성질이 우세하여진 것으로 보인다. 또한 합성된 착물은 반자기성을 나타내었으며, dichloromethane 용액 중에서 측정된 전자흡수 스펙트럼은 Table 2에 나타내었다.

[Pd(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>] 및 [Pd(L<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>] 착물에서 나타난 d-d transition band 은 338nm 또는 335nm에서 나타났으며, [Pd(L<sub>1</sub>)Br<sub>2</sub>] 및 [Pd(L<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>] 착물은 410nm에서 shoulder와 365 또는 362nm, [Pd(L<sub>1</sub>)I<sub>2</sub>] 및 [Pd(L<sub>2</sub>)I<sub>2</sub>] 착물은 490nm에서 shoulder, 410nm에서 d-d transition band 가 나타나 [Pd(dpe)X<sub>2</sub>] 착물과 상당히 유사하였다<sup>3,4</sup>. 그러나, [Pd(L<sub>1</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] 및 [Pd(L<sub>2</sub>)(NCS)<sub>2</sub>] 착물은 308nm에서 최대 흡수 파장이 나타났는데, 이는 [Pd(dpe)(NCS)(SCN)] 착물에 비해 단파장으로 이동되었음을 알 수 있다. 이런 현상은 [Pd(L)(NCS)<sub>2</sub>] 착물의 d-d transition band는 charge transfer band에 흡수되어 나타난 것으로 생각되며, aminophosphine 류를 포함하는 팔라듐(II) 착물에서 나타난 분광화학 계열은 한자리 리간드인 X에 따라 NCS<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>I<sup>-</sup>순으로 얻어졌고, 할로젠화물을 포함하는 착물의 안정도와 잘 일치함을 보여준다.

IR 스펙트럼 자료로써 thiocyanate가 팔라듐(II) 이온에 배위하였을 때 N원자가 배위된 Pd-NCS 형으로 작용한다는 사실을 고찰한 바 있지만, [Pd(dep)X<sub>2</sub>] 착물에서 나타난 분광화학계

열<sup>3,4</sup>은 NCS<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>I<sup>-</sup>의 순서로 나타난다는 사실과 Jørgensen 이 지적인 분광화학 계열<sup>18</sup>에서 M-SCN 경우가 M-NCS 보다는 장파장 쪽에 나타난다는 결과에 더하여 본다면 aminophosphine 류 중의 phosphorus 원자가 팔라듐(II) 이온에 배위되므로써 나타난 전자효과에 따라 입체장해를 가장 적게 받는 Pd-NCS 형으로 배위된다고 생각된다.

또한 [Pd(L)(NCS)(SCN)]의 가능성도 생각되나 IR 스펙트럼에서 NCS 중의 C-S 신축진동 흡수띠가 820cm<sup>-1</sup>에서 나타난 사실과 분광화학 계열이 NCS<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>I<sup>-</sup> 순서로 되는 양상으로 보아서 생성되지 않는다고 본다.

이상과 같은 사실로써 팔라듐(II)과 aminophosphine 류 중의 phosphorus 원자 및 한자리 리간드간의 결합성은 aminophosphine 류 중에 존재하는 두 phenyl기의 입체장해와 팔라듐(II) 이온과 phosphorus 원자간의 전자효과를 고려한다면  $\pi$ -전자 받게인 phosphorus 원자를 포함하는 aminophosphine 류는 팔라듐(II) 이온에 배위하여 7원 킬레이트 고리를 형성하고, 아울러 thiocyanate는 팔라듐(II) 이온에 Pd-NCS 형으로 배위하게 된다.

본 연구의 일부는 1981년도 과학재단 학술 연구 조성비의 도움으로 이루어 졌는 바 과학재단 당국에 감사를 드립니다.

## 인 용 문 헌

- (a) R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963); (b) R. G. Pearson, *Science*, **151**, 172 (1966).
- (a) J. A. Osborn, F. J. Jardine, J. F. Young and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1711 (1966); (b) D. M. Blake and C. J. Nyman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5359 (1970); (c) Y. Otani, Y. Nakamura, S. Kawaguchi, S. Okeya and T. Hinomoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **55**, 1467 (1982).
- J. L. Burmeister and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **3**, 1587 (1964).
- D. W. Meek, P. E. Nicpon and V. I. Meek,

- J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 5351 (1970).
5. G. J. Palenik, M. Mathew, W. L. Steffen and G. Beran, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1059 (1975).
  6. W. L. Steffen and G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **15**, 2432(1976).
  7. K. Kashiwabara, K. Hanaki and J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 2275 (1980).
  8. R. Saito and Y. Kidani, *Chem. Lett. (Japan)* **123**, (1976).
  9. J. M. Jenkins and J. G. Verkade, *Inorg. Syn.*, **11**, 108 (1968).
  10. J. R. Doyle, P. E. Slade and H. B. Jonassen, *Inorg. Syn.*, **6**, 216 (1960).
  11. J. A. Davies, F. R. Hartley and S. G. Murray, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1705 (1979).
  12. H. Ogino and J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1836 (1975).
  13. (a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, third edition, 107 (1978); (b) R. A. Chittenden and L. C. Thomas, *Spectrochim. Acta*, **22**, 1449 (1966).
  14. M. K. Doh, B. G. Kim, and J. H. Park, *J. Nat. Sci (Yeungnam Univ)*, **2**, 129 (1982).
  15. L.H. Jones, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1069 (1956).
  16. (a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, third edition, 270 (1978); (b) A. Turco and C. Pecile, *Nature*, **191**, 66 (1961).
  17. K. Onuma and A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **54**, 761 (1981).
  18. C. K. Jorgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding, Pergamon Press, London, 1962, P.109.