DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(*Journal of the Korean Chemical Society*)
Vol. 32, No. 5, 1988
Printed in the Republic of Korea

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

李萬浩† · 李善鎬
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, 핵자기공명스펙트럼, 그리고 전자스펙트럼등을 측정한 결과, $Ni(IAA)_2$-tn 및 $Pd(IAA)_2$-en 에서 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 $Pd(IAA)_2$-tn 에서 리간드의 두개의 isonitroso 기는 모두 질소원자를 통하여 금속이온에 배위되어 5각형 고리를 이룬다. 한편, PdCl(IAA)-pn 은 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'*-enthylenbis(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-

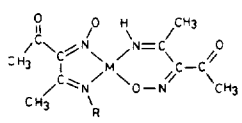
membered ring in square-planar complexes of Ni(IAA)$_2$-tn and Pd(IAA)$_2$-en. And two isonitroso groups of (IAA)$_2$-en, (IAA)$_2$-pn, or (IAA)$_2$-tn coordinate to the metal ion through the nitrogen atom to form five-membered rings in square-planar complexes of Ni(IAA)$_2$-en, Ni(IAA)$_2$-pn, and Pd(IAA)$_2$-tn.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

## 서 론

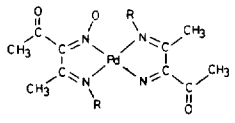
$\beta$-diketone의 $\alpha$-isonitroso 화합물인 isonitrosoacetylacetone ($CH_3COC(NOH)COCH_3$, 이하 H-IAA로 줄임)의 금속착물에 관한 연구[1~4]는 많이 보고되어 있다. 이들 연구에 의하면 H-IAA의 isonitroso기(=N−O)는 전이금속이온과 결합을 형성할 때 결합이 가능한 2개(N 및 O)의 주게원자를 갖고 있으므로 H-IAA는 여러가지 결합방식이 가능한 흥미있는 ambidentate 리간드이다.

또한 $\alpha$-isonitroso-$\beta$-diketone의 imine류의 금속착물에 관한 연구[5~11]도 많이 보고되어 있으나 diimine류의 금속착물에 관한 연구[12]는 매우 적다.

즉, $\alpha$-isonitroso-$\beta$-diketone imine류의 금속착물에 관한 연구로 Lacey 등[6]과 Bose 등[9]은 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)



(II)

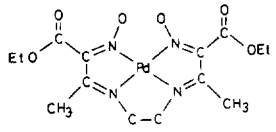
(I)의 구조를 갖는 Ni(IAA-NH)(IAA-NR) 착물에서 리간드인 IAA-NH는 isonitroso기의 산소원자를 통하여 금속이온에 배위되어 6원고리를 형성하고 IAA의 *N*-alkylimine 유도체(IAA-NR)는 isonitrso기의 질소원자를 통하여 금속이온에 배위되어 5원고리를 형성하는 결합이성질체를 나타낸다. Pd(IAA-NH)(IAA-NH′) 착물에서도 Ni(IAA-NH)(IAA-NR) 착물과 같은 (I)의 구조를 가지나, Pd(IAA-NR)$_2$ 착물에서는 (II)의 구조와 같이 양쪽 리간드가 모두 isonitroso기의 질소원자를 통하여 금속이온에 배위되어 대칭적인 5원고리를 형성함을 알 수 있다.

그리고 Lee 등[10]은 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 Ni(IBA-NH)(IBA-NR) 착물과 Pd(IBA-NH)(IBA-NH′) 착물의 구조는 Lacey 등[6]과 Bose 등[9]이 제안한 구조(I)과 같이 5원고리와 6원고리가 한 착물내에 존재하는 비대칭적인 결합이성질체구조이며 Pd(IBA-NR)$_2$ 착물의 결합구조는 두개의 리간드가 모두 5원고리를 이루는 대칭적인 구조임을 밝혔다.

1983년 Kim[11]은 isonitrosoethylacetoacetate(이하, H-IEAA로 줄임)의 imine 유도체의 Ni(II)과 Pd(II) 착물을 합성하였다. 이연구에서 Ni(IEAA-NH)(IEAA-NH′) 착물과 Pd(IEAA-NH) (IEAA-NR) 착물 그리고 Pd(IEAA-NH)$_2$ 착물의 구조는 Lacey 등[6]이 제안한 구조와 같았다. 그러나 리간드가 H-IAA-NR이나 H-IBA-NR에서는 합성되지 않았던 Ni(IEAA-NR)$_2$형 착물의 구조는 두개의 5원고리가 대칭을 이루는 구조라 하였다. 그 이유로는 methyl기나 phenyl기 보다도 ethoxyl기의 전자끌어당기는 효과가 크기 때문인 것으로 설명하였다.

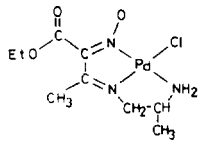
그리고 $\alpha$-isonitroso-$\beta$-diketone diimine류의 금속착물에 관한 연구로서 Kim 등[12]은 H-IEAA의 diimine 유도체인 (IEAA)$_2$-en, (IEAA)-pn과의 Pd(II) 착물을 합성하였다. 여기서 (IEAA)$_2$-en과 (IEAA)-pn은 각각 *N*,*N*′-ethylenebis(isonitrosoethylacetoacetate imine) 및 *N*-(2-aminopropyl)isonitrosoethylacetoacetate imine을 표시한다. 이 연구에서 이들 착물들은 (III) 및

(IV)의 구조를 갖는다고 제안되었다.



Pd(IEAA)$_2$-en

(III)



PdCl(IEAA)-pn

(IV)

본 연구에서는 $\beta$-diketone의 $\alpha$-isonitroso 화합물의 일종인 isonitrosoacetylacetone과 몇가지 diamine을 반응시킨 bis(isonitrosoactylacetone) diimine을 리간드로 하는 Ni(II) 및 Pd(II) 착물을 합성하고 이들 착물들의 구조를 원소분석, 전자스펙트럼, 적외선흡수스펙트럼 그리고 핵자기공명스펙트럼등으로 규명하고자 한다.

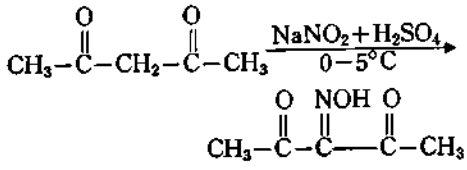
## 실 험

**시약 및 기기.** Diamine류(ethylenediamine, propylenediamine, trimethylenediamine) 및 모든 시약은 1급 또는 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다.

원소(C, H, N) 분석은 Perkin Elmer 240을 사용하였으며, Cl 분석을 위하여 사용된 $X$-선 형광 분석기는 Rigaku 3063P이었다. 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$^{-1}$에서 측정하였다. $^1$H 및 $^{13}$C 핵자기공명스펙트럼은 DMSO-$d_6$ 또는 TFA 용매에 녹여 TMS를 내부표준물질로 하여 Bruker AM-200 및 Varian EM-360에서 측정하였다.

**합성.** (1) Isonitrosoacetylacetone, H-IAA

Welcher의 방법[14]에 따라 acetylacetone을 nitrosation시켜 합성하였다.



이때 수득율은 80%, m.p.는 74°C로서 문헌[12]과 잘 일치하였다.

(2) $N, N'$-Ethylenebis(isonitrosoacetylacetone imino)nickel(II), Ni(IAA)$_2$-en

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.48g(0.002몰)과 H-IAA 0.52g (0.004몰)을 에탄올 50m$l$에 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(isonitrosocetylacetone imino)nickel(II), Ni(IAA)$_2$-pn

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.48g(0.002몰)과 H-IAA 0.52g (0.004몰)을 에탄올 50m$l$에 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

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.48g(0.002몰)과 H-IAA 0.52g (0.004몰)을 에탄올 50m$l$에 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

$PdCl_2$ 0.35g(0.002몰), H-IAA 0.52g(0.004몰) 및 ethylenediamine 0.30g(0.005몰)을 에탄올 50m$l$에 녹인 후 아세트산으로 용액의 pH를 3~4로 조절한 후에 약 8시간동안 80°C로 유지된 항온조에서 가열환류시켰다. 생성된 노란색의 침전을 여과한 후 nitromethane으로 재결

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

| Complexes | Colors | m. p.* (°C) | Calc. (%) | | | | Found(%) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | C | N | H | Cl | C | N | H | Cl |
| $Ni(IAA)_2$-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 | |

* decomposition temperature.

정 하였다.

수득율은 47.8% (0.37g)이었다.

(6) *N*-(2-Aminopropyl)isonitrosoacetylacetone iminochloropalladium(II), PdCl(IAA)-pn

$PdCl_2$ 0.35g(0.002몰), H-IAA 0.52g(0.004몰) 및 propylenediamine 0.37g(0.005몰)을 에탄올 50m*l*에 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 재결정 하였다.

수득율은 38.6% (0.25g)이었다.

(7) *N*, *N'*-Trimethylenebis(isonitrosoacetylacetone imino)palladium(II), $Pd(IAA)_2$-tn

$PdCl_2$ 0.35g(0.002몰), H-IAA 0.52g(0.04몰) 및 trimethylenediamine 0.37g(0.005몰)을 에탄올 50m*l*에 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 상자기성의 유사 사면체구조를 갖는 것으로 알려져 있다.[11~16] 전자스펙트럼을 측정한 결과 모든 착물들의 스펙트럼이 유사하므로 이들 착물들은 같은 구조를 가질것으로 기대된다. 또한 이들 착물들의 핵자기공명스펙트럼을 측정한 결과 이들 착물들의 스펙트럼의 피크위치가 정상적인 반자기성물질의 값들과 잘 일치한다. 따라서 이들 착물들은 모두 반자기성의 사각평면구조를 가질것으로 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.

$$MCl_2 + x\,CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{NOH}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2N-R-NH_2 \longrightarrow \text{complex} + y\,HCl + z\,H_2O$$

M=Ni, R=$-(CH_2)_2-$, $-CH(CH_3)CH_2-$, $-(CH_2)_3-$ ;

$x=y=z=2$

M=Pd, R=$-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$ ;

$x=y=z=2$

Pd, R=$-CH(CH_3)CH_2-$ ; $x=y=z=1$

그리고 isonitrososoacetylacetone과 diamine을 반응시켜 생성된 리간드는 금속이온에 결합할 수 있는 주게원자를 여러개 가지고 있으므로 여러

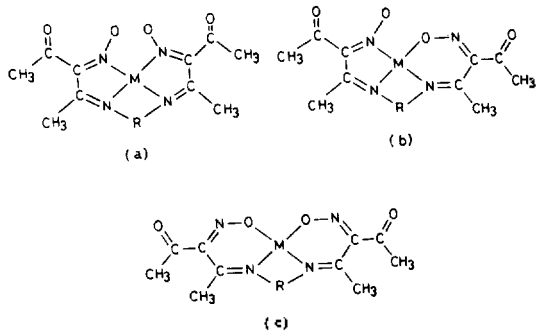


*Fig.* 1. Possible geometrical isomers of complexes. M=Ni(II) or Pd(II), R=$-(CH_2)_2-$, $-CH(CH_3)CH_2-$ or $-(CH_2)_3-$

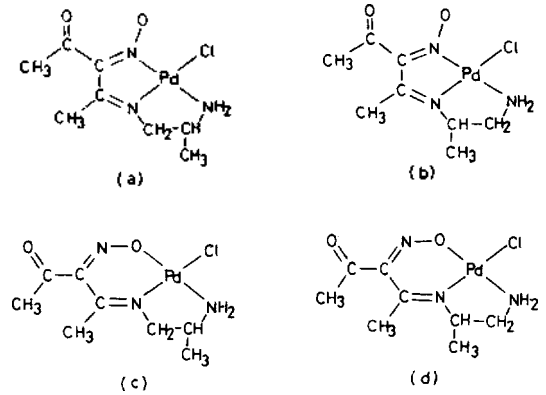


*Fig.* 2. Possible geometrical isomers of PdCl(IAA)-pn.

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($\epsilon$, $l\cdot mole^{-1}\cdot cm^{-1}$) | | | |
|---|---|---|---|---|
| $Ni(IAA)_2$-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) 착물들의 전자스펙트럼은 아세토니트릴에 녹여 200~700nm의 영역에서 측정하였으며 그 결과는 *Table* 2와 같다.

모든 착물들의 스펙트럼은 매우 비슷하기 때문에 이들 착물들이 유사한 구조를 가질것으로 추정된다. 각 착물들은 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) 착물들의 d-d 전이($^1A_{1g}\rightarrow{}^1A_{2g}$)에 의한 것으로 추정된다.[12,17] 따라서, 이들 결과 및 자기적인 성질로부터 착물들은 모두 반자기성의 사각평면구조를 가질것으로 추정된다.

(2) 적외선스펙트럼

4000~400$cm^{-1}$ 범위에서 측정한 착물들의 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 |

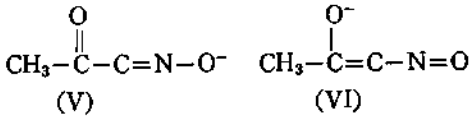
[a] splitted peak, [b] s : strong, sh : shoulder, vs : very strong, w : weak.

내었다.

PdCl(IAA)-pn 착물의 3250cm$^{-1}$에서의 쪼개진 피크는 일차 아민(−$NH_2$)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(C=N−C)를 갖고 있음을 알 수 있다.

1630~1690cm$^{-1}$의 강한 흡수띠는 금속이온에 결합되지 않은 C=O기로 해석되는데 Lacey 등[6]과 Bose 등[9]이 보고한 위치와 비슷하다. 만일 금속이온과 C=O기의 결합이 일어난다면 이보다 더 낮은 파수에서 나타날것으로 예측된다. 결합되지 않은 C=O 신축진동띠가 Ni(IAA)$_2$-tn 착물과 Pd(IAA)$_2$-en 착물에서 각각 두개가 나타났다.

이들 착물에서 두 C=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 C=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



(V) (VI)

보아 Lacey 등[6]과 Bose 등[9]과의 유사한 결과로 5원고리의 대칭구조를 이룰것으로 추정되고 PdCl(IAA)-pn 착물은 Kim 등[12]이 제시한 것과 같이 H-IAA 한분자 만이 결합할것으로 추정된다.

그리고 H-IAA에서 1010cm$^{-1}$의 강한 흡수띠인 N−O 신축진동띠가 모든 착물들에서는 1110~1160cm$^{-1}$ 범위에서 나타나는데 이는 질소원자에 금속이온의 결합에 의한 것으로 추정된다. 이들 결과는 isonitrosoacetylacetone imine 유도체의 금속착물들에서의 1185~1217cm$^{-1}$와 유사하다.[6,9] 이것은 착물이 생성될 때 oxime기(=N−OH)의 수소원자가 떨어져 나가고 질소원자가 금속이온에 배위되어 공명구조가 가능하기 때문인 것으로 설명하고 있다.[1,19] 한편 6원고리일때 산소에 배위된 N−O 신축진동띠는 이 값보다 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 등[20]이 Pd(II)의 ethylenediamine 착물에서 M−N 신축진동띠가 600~500 cm$^{-1}$ 범위에서, Patel 등[1]이 Co(IAA)$_3$ 착물에 있어서 587, 593cm$^{-1}$, Talwar 등[2]이 Pd(IAA)$_2$ 착물에 있어서 613cm$^{-1}$, Lee 등[4]이 Co(IBA)$_2$와 Pd(IBA)$_2$ 착물에 있어서 590cm$^{-1}$과 540cm$^{-1}$에서 나타난다는 M−N기의 신축진동의 흡수띠와 유사하다.

또한 1560~1590cm$^{-1}$에는 C=N기의 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 양성자핵자기공명스펙트럼을 보면 적외선흡수스펙트럼과 잘 일치하여 상이한 두개의 킬레이트 고리를 가진것으로 보이는 Ni(IAA)$_2$-tn 착물과 Pd(IAA)$_2$-en 착물에서는 −$CH_3$가 4종류(2.26, 2.32, 2.52, 2.62와 2.40, 2.54, 2.66, 2.70), N−$CH_2$-가 2종류(3.15, 3.26과 3.93, 4.33)의 피크를 나타냈다.

그리고 탄소—13 핵자기공명스펙트럼은 *Table*

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

| Complexes | Chemical shift(ppm) | | |
|---|---|---|---|
| | N<br>‖<br>−C−CH$_3$, | O<br>‖<br>−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<br>2.32 | 2.52<br>2.62 | 3.15t, 3.26t(N−CH$_2$−), 2.06m(−CH$_2$−) |
| Pd(IAA)$_2$-en | 2.40<br>2.54 | 2.26<br>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$_2$−) |

[a] 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−<br>‖<br>−C− | 162.02 | N−<br>‖<br>−C− | 157.04, 160.52 |
| N−O<br>‖<br>−C− | 176.93 | N−O<br>‖<br>−C− | 178.39, 180.21 |
| O<br>‖<br>−C− | 196.02 | O<br>‖<br>−C− | 191.21, 195.22 |

[a] $^1$H decoupled.

5로 부터 알수 있는 바와 같이 Ni(IAA)$_2$-tn 착물에서 4종류의 −CH$_3$(21.04, 23.51, 31.70, 34.82), 2종류의 =C=O기(191.21, 195.22), 2종류의 N−CH$_2$−(51.00, 54.20), 그리고 4종류의 =C=N기(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 착물과 Pd(IAA)$_2$-en 착물에 있어서 리간드가 금속이온에 배위할 때 두개의 isonitroso기들 중에서 한개는 isonitroso기의 질소원자가 금속이온에 배위되고 다른 한개는 isonitroso기의 산소원자가 금속이온에 배위되어 5원고리와 6원고리를 형성하여 결합이성질현상이 나타나는 *Fig.* 1의 (b)와 같은 구조를 이룰것으로 추정된다.

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

그외의 착물들(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) 착물에서는 금속이 (IAA)$_2$-en과 대칭적인 5원고리를 이룬 반면 (IAA)$_2$-tn과는 5원고리와 6원고리의 비대칭적인 구조를 이루었다. Pd(II) 착물에 있어서는 Ni(II) 착물의 경

우와 반대로 금속이 $(IAA)_2$-tn과 대칭적인 5원고리를 이룬반면 $(IAA)_2$-en과는 비대칭적인 구조를 이루었다. 즉, $(IAA)_2$-en과 $(IAA)_2$-tn에 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 $Ni(IAA)_2$-en 착물을 형성하는 반면 Ni(II)보다 큰 Pd(II)에서는 trimethylenediamine과 N−M−N의 각도가 큰 대칭적인 5원고리의 안정한 $Pd(IAA)_2$-tn 착물을 형성하였다.

그리고 propylenediamine의 경우에 있어서 Ni(II)과는 $(IAA)_2$-pn으로 착물이 합성되었지만 ethylenediamine의 H대신에 $CH_3$의 치환으로 입체적장애효과가 커서 이온의 크기가 큰 Pd(II)에서는 (IAA)-pn과 또다른 한분자의 H-IAA와의 아민교환반응을 방해하기 때문에 PdCl(IAA)-pn 착물의 구조를 이룬것으로 추정된다.

## 인 용 문 헌


1. N. J. Patel and B. C. Haldar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1037 (1967).
2. U. B. Talwar and B. C. Haldar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 213 (1970).
3. S. B. Khatavkar and B. C. Haldar *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2239 (1974).
4. M. H. Lee, D. S. Oh and S. H. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **24**, 121 (1980).
5. T. W. J. Taylor and E. K. Ewbank, *J. Chem. Sos.*, 2818 (1926).
6. M. J. Lacey, C. G. Macdonald, J. S. Shannon, and P. J. Collin, *Aust. J. Chem.*, **23**, 2279 (1970).
7. D. A. White, *J. Chem. Soc.*, (A), 223 (1971).
8. M. J. Lacey and C. G. Maceonald, *Chem. Comm.*, 1206 (1971).
9. K. S. Bose, B. C. Sharma and C. C. Patel, *Inorg. Chem.*, **12**, 120 (1973).
10. M. H. Lee, D. S. Oh and K. W. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **22**, 19 (1978).
11. S. H. Kim, Ph. D. Thesis, Kyungpook National Univ. (1983).
12. S. H. Kim, K. I. Okamoto, H. Einaga, and J. Hidaka, *J. Kor. Chem. Soc.*, **29**, 490 (1985).
13. R. R. Iyengar, K. S. Bose, and C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 75 (1975).
14. F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagent*, **3**, 280 (1955).
15. F. A. Cotton and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4th Ed., p. 793-803, John Wiley & Sons, New York (1980).
16. D. R. Eaton, W. D. Phillips and D. J. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 397 (1963).
17. T. S. O, M. H. Lee, S. H. Kim, J. H. Park and H. W. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, **26**, 31 (1982).
18. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, Jr., Introduction to Spectroscopy, Saunders Co., Philadelphia (1979).
19. B. K. Lee, Ph. D. Thesis, Kyungpook National Univ, (1986).
20. G. W. Watt and D. S. Klett, *Inorg. Chem.*, **5**, 1278 (1966).
21. 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).