

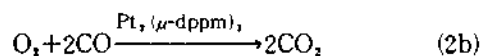
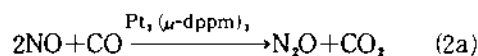
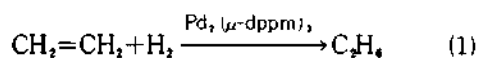
**Pd<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>와 Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub> 착물의 전자흡수 스펙트럼  
 (dppm : bis(diphenylphosphino)methane)<sup>1</sup>**

朴裕哲<sup>†</sup> · 趙靈濟 · 金九哲  
 경북대학교 자연과학대학 화학과  
 (1989. 10. 16 접수)

**Uv-visible Absorption Spectra of Pd<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub> and Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>  
 Complexes (dppm: bis(disphenylphosphino)methane)<sup>1</sup>**

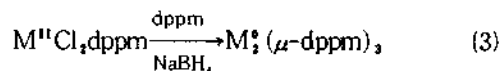
Yu-Chul Park<sup>†</sup>, Young-Jae Cho and Gu-Chul Kim  
 Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
 (Received October 16, 1989)

bis(diphenylphosphino) methane (dppm) 은 d<sup>8</sup>전자구조의 금속원자나 이온과 사원환고리의 착물을 형성하는 킬레이트 리간드로써 잘 알려져 있으며 비교적 안정한 리간드이다<sup>2</sup>. 이외에 dppm 은 한자리 리간드로써도 착물을 형성하지만 이핵착물을 형성하는 가교 리간드의 특성도 있다. M(II)의 dppm 착물은 균일성 수소화반응에서 중간체 연구의 모델로 이용되고 있으며<sup>3</sup>, 금속상태인 M(0)의 dppm 착물은 반응(1)~(2)와 같은 기체반응에서 불균일성 촉매제로 알려져 있다<sup>4</sup>.



이와 같은 Pd<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>와 Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub> 착물의 촉매적 기능이나<sup>3</sup> Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>의 결정학적 특성은 비교적 잘 알려져 있다. 그러나 습기나 공기에 대한 이들 착물의 강한 반응성 때문에 용액 상태에서의 착물의 특성으로 UV-visible 이나 magnetic circular dichroism 스펙트럼 등은 거의 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 Pd<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>와 Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub> 착물을 합성하여 금속간의 상호작용에 의한 전자흡수스펙트럼을 각각 측정하였다. 이들 착물합성에 사용한 PdCl<sub>2</sub>dppm 과 PtCl<sub>2</sub>dppm 착물은 이미 보고한 방법에 의하여 합성하였고<sup>4</sup>, Pd<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>와 Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>는 반응(3)에 따라 합성하였다<sup>5</sup>.



여기서 M은 Pd와 Pt이다. 반응(3)은 질소 기류하에 수행하였고, 생성물, M<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub> 착물은 24시간 진공건조시킨 다음 각 실험에 사용하였다. 오렌지색과 진한 붉은색을 각각 나타내는 Pd<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>와 Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub> 착물은 원소분석으로 확인하였다. 스펙트럼 측정을 위한 용액은 M<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>의 강한 반응성 때문에 vacuum line에서 제조하였다. 전자흡수 스펙트럼 측정에서 광학 셀(10mm)이 부착된 용액제조 용기는 Cary 1510 spectrometer에 알맞도록 제작하였다. 용매로써 아세토니트릴과 시크로헥산은 분광용시약을 진공증류하여, 그리고 테트라히드로퓨란은<sup>6</sup> 나트륨금속과 벤조페논상에서 일차증류한 다음 진공증류하여 각각 사용하였다.

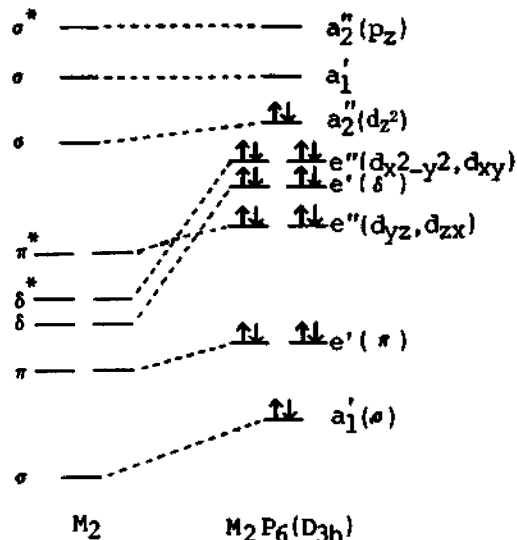


Fig. 1. Electronic absorption spectra for Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub> (8 × 10<sup>-5</sup>M) and Pt<sub>2</sub>(dppm)<sub>3</sub> (4.5 × 10<sup>-5</sup>M) in tetrahydrofuran at 25 °C.

Pd<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>와 Pd<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub> 착물의 전자 흡수 스펙트럼을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 최대 흡수에너지 23300 cm<sup>-1</sup>와 20800 cm<sup>-1</sup>에서 Pd<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>와 Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub> 착물의 흡광계수는 각각 >7300 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>과 >4000 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>이었다. 이런 에너지영역에서 다른 이핵착물, Pt<sub>2</sub>-(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 Pd<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에서도 금속간의 결합에 의한 전자스펙트럼이 나타나는 것으로 알려져 있다<sup>7</sup>. Pt<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>의 경우 이 착물의 대칭성(D<sub>3h</sub>)과 Pt와 Pt 간의 상호작용이 결정학적으로 이미 알려져 있고, 정성적이지만 Pt와 Pt 간의 결합에 의한 전자흡수에너지(20,660 cm<sup>-1</sup>)도 보고되어 있다<sup>8</sup>. Fig. 1에 나타난 전자전이 스펙트럼을 좀더 상세히 고찰하기 위하여, M<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub> 착물구조에서 금속간의 상호작용에 의한 분자궤함수를 Fig. 2에 그려 보았다. 이 때 M<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>의 대칭성은 근사적으로 D<sub>3h</sub>로 생각하였다. 금속의 s 궤함수(5s 혹은 6s)는 리간드와의 강한 결합이 예상되므로 금속간의 결합에 의한 에너지변화에는 포함시키지 않았다.

M<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>에서 금속 M은 전자구조가 d<sup>10</sup>(d<sup>8</sup>s<sup>2</sup>)인 Pd와 Pt이므로 HOMO와 LUMO는

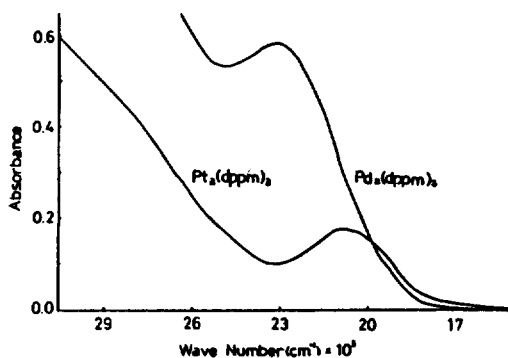


Fig. 2. Qualitative energy levels of P<sub>z</sub> and d orbitals for the M<sub>2</sub>P<sub>6</sub> with electron occupation, wherein M are Pd and Pt, and P is phosphorous atom.

각각 σ\*d<sub>x2</sub>(a<sub>2</sub>'')와 σ<sub>p<sub>x</sub></sub>(a<sub>1</sub>')이다. Fig. 2에서 예상할 수 있는 두 가지 전자전이 σd → σ<sub>p<sub>x</sub></sub>와 δd → σ<sub>p<sub>x</sub></sub> 중에서 σd → σ<sub>p<sub>x</sub></sub> 전자전이는 σ\*d<sub>x2</sub> → σ<sub>p<sub>x</sub></sub>와 σd<sub>x2</sub> → σ<sub>p<sub>x</sub></sub> 등 두 경우를 생각할 수 있다. 그러나 Fig. 1에 나타난 전자흡수에너지와 Fig. 2에서 σd<sub>x2</sub>와 σ<sub>p<sub>x</sub></sub>간의 에너지분리를 비교할 때 20,000~25,000 cm<sup>-1</sup> 에너지영역에서 σd<sub>x2</sub> → σ<sub>p<sub>x</sub></sub> 전이는 거의 불가능할 것으로 예상된다. 또한 이들 착물의 대칭성에서 z 축과 x, y 축의 대칭성은 각각 a<sub>2</sub>''과 e'이고, ground state는 A<sub>1</sub>'이므로 전이모멘트가 영이 아닌 excited state는 A<sub>2</sub>''와 E'일 때이다. 따라서 각 궤함수의 상대적인 에너지와 대칭성을 고려할 때 Fig. 1의 흡수에너지는 excited state가 A<sub>2</sub>''인 σ\*d<sub>x2</sub> → σ<sub>p<sub>x</sub></sub> 전자전이에너지이어야 한다. 착물의 대칭적인 면에서 볼 때 excited state가 E'인 δd → σ<sub>p<sub>x</sub></sub> 전이도 완전히 배제할 수는 없으나, Pd<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>와 Pt<sub>2</sub>-(μ-dppm)<sub>3</sub>에서 각 금속의 σ- 및 δ-interaction의 크기를 서로 비교하면 Fig. 1의 흡수스펙트럼에서 δd → σ<sub>p<sub>x</sub></sub> 전자전이는 제외될 수 있다. 이것은 M<sub>2</sub>(μ-dppm)<sub>3</sub>에서 M-M 축을 z 축으로 할 때 δ-interaction(d<sub>x2-y2</sub> → d<sub>x2-y2</sub> 혹은 d<sub>xy</sub> → d<sub>xy</sub>)은 σ-interaction(d<sub>z2</sub> → d<sub>z2</sub>)에 비하여 무시할 수 있기 때문이다. 따 z 축을 향한 궤함수간의 상호작용은 Pd(4d<sub>z2</sub>, 5p<sub>z</sub>)에 비하여 Pt(5d<sub>z2</sub>, 6p<sub>z</sub>)의 경우 훨씬 강하다. 따라서 Fig. 2에 나타난 M<sub>2</sub>-(μ-dppm)<sub>3</sub> 착물의 HOMO(σ\*d<sub>z2</sub>)와 LUMO

( $\sigma_p$ )사이의 에너지차이는  $M=Pt$ 인 경우  $M=Pd$ 일 때 보다 더 적어야 한다. Fig. 1에 나타난 흡수에너지를 보면  $Pd_2(\mu-dppm)_3$ 의 전자전이인  $Pt_2(\mu-dppm)_3$ 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  $\sigma^*d_x^2(a_2'') \rightarrow \sigma_p(a_1')$  ( $A_1' \rightarrow A_2''$ ) 전자전이 스펙트럼으로 예상된다.

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

본 연구는 1988년 한국학술진흥재단의 자유공모 과제 학술연구 조성비에 의하여 지원되었음.

## 인 용 문 헌

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. Ser.*, **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).