

## Ambidentate 리간드의 금속착물(제 5 보). Bis(isonitrosobenzoylacetone)diimine 유도체를 리간드로 하는 니켈(II)착물

田英淑 · 白帝凡 · 李萬浩<sup>†</sup>  
경북대학교 공과대학 공업화학과  
(1990. 8. 21 접수)

### Metal Complexes of Ambidentate Ligand(V). Nickel(II) Complexes of Bis(isonitrosobenzoylacetone)diimine Derivatives

Young-Sook Jun, Jae-Bum Baek, and Man-Ho Lee<sup>†</sup>  
Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,  
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea  
(Received August 21, 1990)

**요 약.** 니켈(II) 이온 존재하에서 isonitrosobenzoylacetone과 diamine(ethylenediamine 및 propylenediamine)을 반응시켜 새로운 금속착물들을 합성하고 이들 착물의 구조를 조사하였다. 그 결과 Ni((IBN)<sub>2</sub>-en((IBA)<sub>2</sub>-en=N, N'-ethylenebis(isonitrosobenzoylacetone imino)))착물에서 리간드의 두 isonitroso기(=N-O) 중에서 한 =N-O는 질소원자를 통하여 금속에 배위되어 5 각형 고리를 이루고, 다른 =N-O는 산소원자를 통하여 금속에 배위되어 6 각형 고리를 이루고 있다. 그러나 Ni((IBN)<sub>2</sub>-pn((IBA)<sub>2</sub>-pn=N, N'-propylenebis(isonitrosobenzoylacetone imino)))착물에서 리간드의 두 isonitroso기(=N-O)모두 질소원자를 통하여 금속에 배위되어 5 각형 고리를 이루고 있다.

**ABSTRACT.** Some nickel(II) complexes have been derived from the condensation of isonitrosobenzoylacetone and diamine(ethylenediamine and propylenediamine) in the presence of metal ion. It is suggested that an isonitroso group(=N-O) of the ligand coordinates to metal through nitrogen atom to form a five-membered ring while other =N-O coordinates to metal through oxygen atom to form a six-membered ring in Ni((IBN)<sub>2</sub>-en((IBA)<sub>2</sub>-en=N, N'-propylenebis(isonitrosobenzoylacetone imino))). But both isonitroso groups of the ligand coordinate to metal through nitrogen atoms to form five-membered rings in Ni((IBA)<sub>2</sub>-pn((IBA)<sub>2</sub>-pn=N, N'-propylenebis(isonitrosobenzoylacetone imino))).

### 서 론

$\alpha$ -isonitroso- $\beta$ -diketone의 하나인 isonitrosoacetylacetone과 diamine으로부터 유도된 Schiff 염기는 네자리 리간드로서 금속과 착물을 생성할 때 여러 가지 결합방법이 가능하며, 그 대표적 결합방법은 Fig. 1(R'=CH<sub>3</sub>)과 같다<sup>1-10</sup>.

이 리간드는 isonitroso기(=N-O)의 질소 또는 산소원자를 통하여 금속에 배위할 수 있으므로 여러 가지 결합방법이 가능한 흥미있는 ambidentate 리

간드이다. 이 리간드의 금속착물은 금속이온 존재하에서 isonitrosoacetylacetone과 diamine을 반응시켜 합성되거나<sup>2,10</sup>, 또는 N, N'-ethylenebis(acetylacetone imino) 금속착물을 nitrosation시켜 합성된다<sup>4,5</sup>.

그 결과 니켈(II) 존재하에서 isonitrosoacetylacetone(H-IAA)과 ethylenediamine 또는 propylenediamine의 반응, 그리고 팔라듐(II) 존재하에서 H-IAA와 trimethylenediamine의 반응에서는 리간드의 모든 =N-O의 질소원자를 통하여 금속에 배위되어

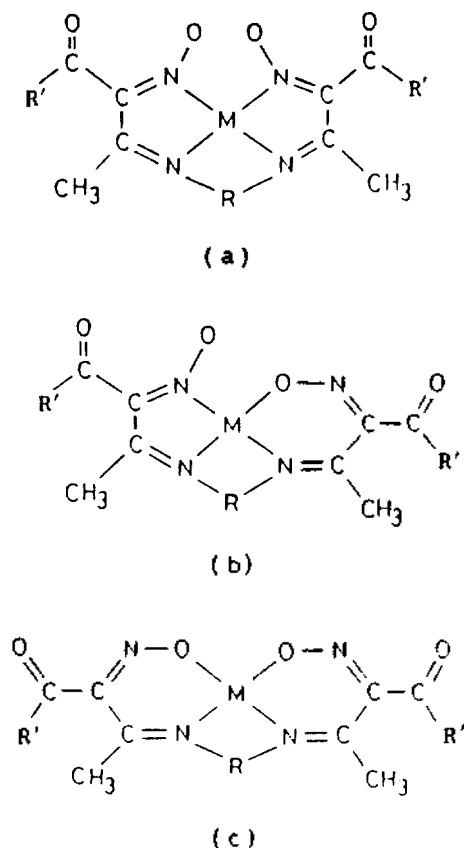


Fig. 1. Possible geometrical isomers of the metal complexes;  $R = -(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ , or  $-(\text{CH}_2)_3-$ .

Fig. 1(a)와 같은 구조를 가진다<sup>6,7,10</sup>. 그러나 니켈(II) 존재하에서 H-IAA와 trimethylenediamine 그리고 팔라듐(II) 존재하에서 H-IAA와 ethylenediamine의 반응에서는 리간드의 한 =N-O의 질소원자를 통하여, 그리고 다른 =N-O의 산소원자를 통하여 금속에 배위되어 결합 이성질현상을 나타내고 있는 Fig. 1 (b)의 구조를 가진다<sup>7,10</sup>. Fig. 1(c)의 구조를 갖는 N, N'-ethylenebis(acetylacetone imino)Ni 착물의 합성도 보고된 바 있으나<sup>7</sup>, 이 구조는 매우 드물다.

본 연구에서는  $\alpha$ -isonitroso- $\beta$ -diketone과 diamine으로부터 얻을 수 있는 ambidentate 리간드의 금속착물에 대한 연구의 하나로서 니켈이온의 존재하에서 isonitrosobenzoylacetone과 diamine을 반응시켜 네자리 Schiff 염기를 리간드로하는 니켈(II) 착물을 합성하고, 이들 착물에서의 결합방법을 조사

하고자 한다.

## 실 험

**시약 및 기기.**  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , benzoylacetone, ethylenediamine, propylenediamine 및 모든 시약은 1급 또는 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. isonitrosobenzoylacetone(H-IBA)은 문헌<sup>11</sup>에 따라 benzoylacetone을 nitrosation시켜 합성하였다. 원소(C, H, N)분석은 Perkin-Elmer model 283 elemental analyzer를 사용하였다. 전자흡수 스펙트럼은 Beckman DU 64 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 acetonitrile을 용매로 200~700 nm의 파장 범위에서 측정하였다. 적외선 흡수 스펙트럼은 Digilab FTS-80 IR spectrophotometer를 사용하여 KBr pellet 방법으로  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 의 파장범위에서 측정하였다.  $^1\text{H}$  및  $^{13}\text{C}$  핵자기공명 스펙트럼은  $\text{DMSO-d}_6$ 를 용매로 그리고 TMS를 내부표준물질로 하여 Bruker AM-300 FT NMR spectrometer로 측정하였다.

**착물합성.** (1) N, N'-Ethylenebis(isonitrosobenzoylacetone imino)nickel(II),  $\text{Ni}(\text{IBA})_2\text{-en}$ ; (2) N, N'-Propylenebis(isonitrosobenzoylacetone imino)nickel(II),  $\text{Ni}(\text{IBA})_2\text{-pn}$ .  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.48 g(0.002 mol)을 isonitrosobenzoylacetone(H-IBA) 0.64 g(0.004 mol)과 같이 에탄올 50 ml에 녹이고 ethylenediamine(en) 또는 propylenediamine(pn) 0.0024 mol을 서서히 가하였다. 그리고 이 용액을 2 시간 동안 가열 환류시켰다. 생성된 붉은색 또는 오렌지색 침전을 거르고 chloroform으로 재결정하였다. 수득률은 50~60%이었다.

## 결과 및 고찰

합성한 니켈(II) 착물들의 색, 녹는점 및 원소분석치는 Table 1과 같다. 이 결과에 의하면 니켈(II) 존재하에서 isonitrosobenzoylacetone(H-IBA)과 diamine이 1:2로 반응하여 Schiff 염기를 리간드로 하는 착물을 생성하였음을 알 수 있다. 그리고 에탄올, 아세톤, chloroform, 벤젠 등 일반적인 유기 용매에 대한 용해도는 매우 작았다.

acetonitrile 용매에서 합성한 니켈(II) 착물들의

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

Complexes	Colors	M.P. (°C)	Calc. (%)			Found (%)		
			C	H	N	C	H	N
Ni(IBA) <sub>2</sub> -en	red	270*	57.05	4.32	12.10	57.00	4.30	12.09
Ni(IBA) <sub>2</sub> -pn	orange	275*	58.30	4.40	11.08	57.80	4.40	11.09

\*decomposition temp.

Table 2. Important electronic spectral data of Ni(II) complexes

(unit : nm)

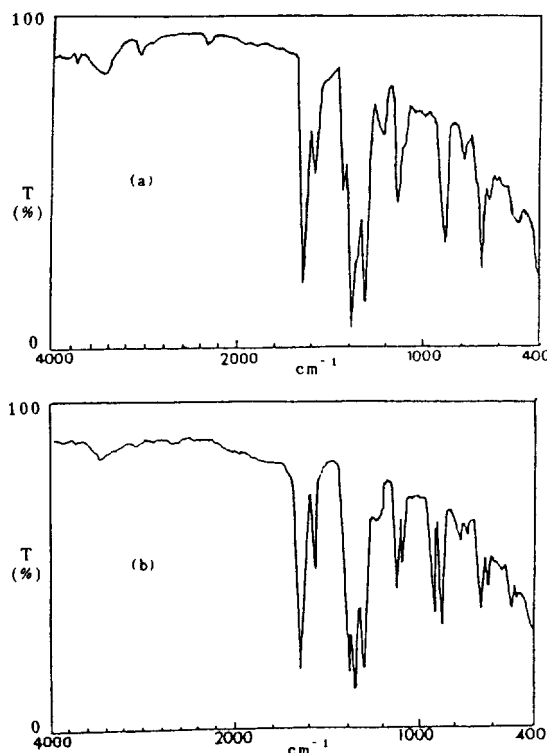
Complexes	Absorption maxima( $\epsilon$ , $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )			
Ni(IBA) <sub>2</sub> -en	240( $-10^4$ )	280( $-10^4$ )	340( $-10^3$ )	440( $-10^2$ )
Ni(IBA) <sub>2</sub> -pn	245( $-10^4$ )	285( $-10^4$ )	345( $-10^3$ )	440( $-10^2$ )

전자흡수 스펙트럼 결과는 Table 2와 같다. acetonitrile 용매에 대한 착물의 용해도가 매우 작아서 보다 정확한 몰흡광도를 구할 수 없었다.

두 착물들의 전자스펙트럼은 매우 유사함을 알 수 있다. 즉, 240~245 nm 및 280~285 nm에서 리간드의  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이에 의한 세 흡수를, 그리고 340~345 nm에서 전자이동에 의한 흡수를 나타낸다. 440 nm에서의 약한 흡수는 사각평면 구조의 d-d 전이로 추정된다<sup>12</sup>. 원소분석, 전자흡수 스펙트럼 등으로부터 이들 니켈착물은 모두 사각평면 구조를 가질 것으로 추정된다.

니켈(II) 착물들의 4000~400  $\text{cm}^{-1}$  범위에서의 적외선흡수 스펙트럼은 Fig. 2와 같다.

모든 착물들에서 O-H 신축진동에 의한 흡수띠는 나타나지 않았으며, 이는 리간드의 isonitroso기(=N-OH)가 금속에 결합할 때 수소가 떨어져 나갔음을 의미한다. 1650~1668  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 세 흡수띠는 금속에 결합되지 않은 carbonyl기(C=O)의 신축진동에 의한 것으로 추정된다. 그리고 1103~1161  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 비교적 세 흡수띠는 질소원자에 배위된 N-O의 신축진동에 의한 것으로 추정된다<sup>1</sup>. Isonitrosobenzoylacetone에서 N-O의 신축진동은 993  $\text{cm}^{-1}$ 에서 일어남을 알 수 있다. 산소에 배위된 N-O 신축진동은 질소에 배위된 그것보다 낮은 파수에서 일어날 것으로 기대되나<sup>4,7</sup>, 흡수세기의 감소와 다른 흡수띠와의 중첩으로 확인이 어렵다. Bis(isonitrosoacetylacetone)diimine의 니켈(II) 착물들에서 질소에 배위된 N-O 신축진동은 1150~1160  $\text{cm}^{-1}$ 에서

Fig. 2. Infrared spectra of (a) Ni(IBA)<sub>2</sub>-en and (b) Ni(IBA)<sub>2</sub>-pn.

일어남이 보고되어 있다<sup>4,10</sup>. 일반적으로 N-O기는 산소보다 오히려 질소를 통하여 금속에 잘 배위되는 것이 알려져 있다<sup>13</sup>.

Ni(IBA)<sub>2</sub>-en 착물의 <sup>1</sup>H 및 <sup>13</sup>C 핵자기공명 스펙트럼은 Fig. 3과 같다. <sup>1</sup>H 스펙트럼(Fig. 3a)에서 두

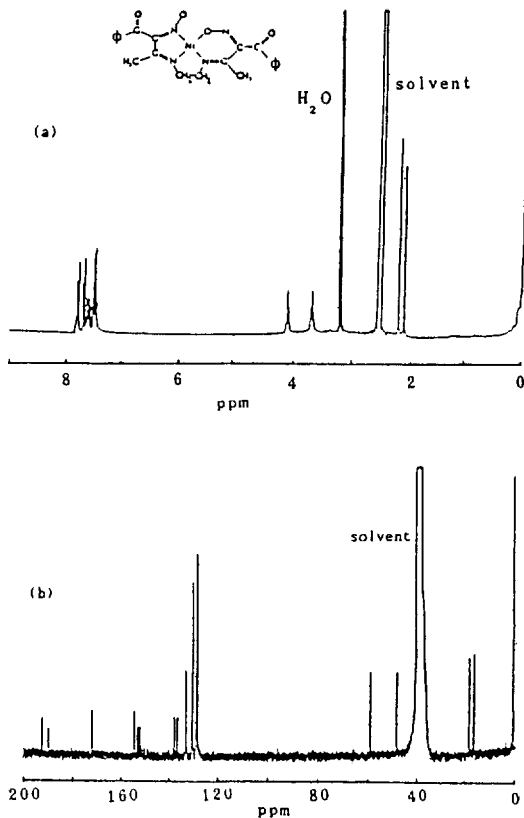


Fig. 3. (a)<sup>1</sup>H and (b)<sup>13</sup>C NMR spectra of Ni(IBA)<sub>2</sub>-en(solvent : DMSO-d<sub>6</sub>).

종류의 =C-CH<sub>3</sub>의 메틸피크가 2.12 및 2.20 ppm에서 N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N의 두 메틸렌피크가 3.69 및 4.10 ppm에서 삼중선으로 각각 나타나고, 페닐기의 피크는 7.5~7.9 ppm에서 나타난다. <sup>13</sup>C 스펙트럼(Fig. 3b)에서 두 종류의 =C-CH<sub>3</sub>의 메틸탄소피크가 16.8 및 18.7 ppm에서 N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N의 두 메틸렌탄소피크가 48.2 및 60.0 ppm에서 나타난다. 두 종류의 이민기의 C=N피크가 151.8 및 152.9 ppm에서 그리고 산소에 배위된 C=N-O 및 질소에 배위된 C=N-O가 각각 154.1 및 171.7 ppm에서 나타난다. 두 종류의 C=O피크가 190.0 및 193.1 ppm에서, 그리고 두 종류의 페닐피크가 128~138 ppm에서 나타난다. Isonitrosobenzoylacetone에서 C=N-OH의 탄소는 156.3 ppm에서 나타난다. 이들 핵자기공명 결과로 보아 Ni(IBA)<sub>2</sub>-en 착물은 서로 다른 두 종류의 킬레이트고리가 있는 비대칭 구조(Fig. 1b,

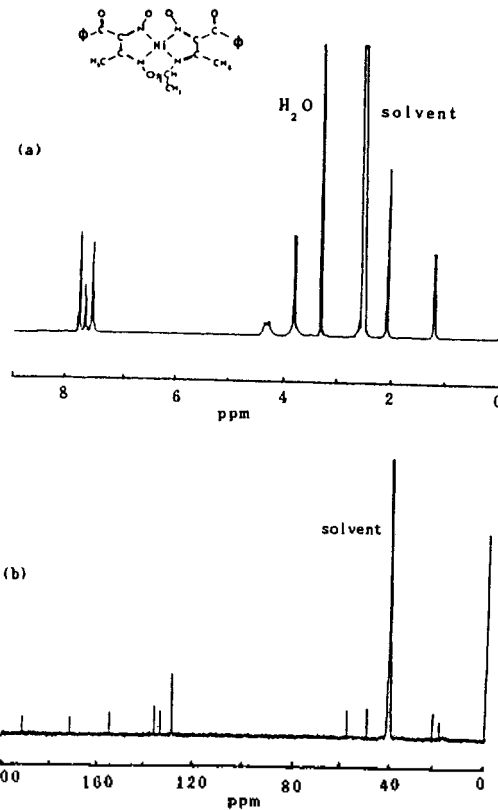


Fig. 4. (a)<sup>1</sup>H and (b)<sup>13</sup>C NMR spectra of Ni(IBA)<sub>2</sub>-pn(solvent : DMSO-d<sub>6</sub>).

R'=Φ)를 가질 것으로 추정된다.

R'=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)를 가질 것으로 추정된다.

트럼은 Fig. 4와 같다. <sup>1</sup>H 스펙트럼에서 한 종류의 =C-CH<sub>3</sub>의 메틸피크가 2.10 ppm에서 N-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-N의 CH<sub>3</sub>피크가 1.25 ppm, CH<sub>2</sub>피크 3.80 ppm, CH피크 4.30 ppm에서 각각 이중선, 이중선, 다중선으로 나타난다. 페닐기피크는 7.5~7.8 ppm에서 나타난다. <sup>13</sup>C 스펙트럼에서 한 종류의 =C-CH<sub>3</sub>의 메틸피크가 22.0 ppm에서, N-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-N의 CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> 및 CH피크가 각각 18.3, 50.0 및 59.4 ppm에서 나타난다. 이민기의 C=N피크가 154.5 ppm, 그리고 질소에 배위된 C=N-O피크가 170.9 ppm에서 나타난다. 한 종류의 C=O피크가 190.2 ppm에서, 그리고 페닐피크가 130~138 ppm에서 나타난다. 이들 핵자기공명 결과로부터 Ni(IBA)<sub>2</sub>-pn 착물은 같은 두 킬레이트고리가 있는 구조(Fig. 1a,

$R' = C_6H_5$ )를 가질 것으로 추정된다.

위의 결과들을 요약하면 니켈(II) 착물들은 반자기성의 사각평면 구조를 가지며,  $Ni(IBA)_2-en$  착물에서 리간드의 두 isonitroso기(=N-O) 중에서 한 =N-O는 질소를 통하여, 그리고 다른 =N-O는 산소를 통하여 금속에 결합되어 결합이성질 현상을 나타내고 있다. 그러나  $Ni(IBA)_2-pn$  착물에서는 리간드의 두 =N-O가 모두 질소를 통하여 금속에 결합되어 있다. 이러한 배위방법의 차이는 리간드의 입체적 장애에 기인하는 것으로 추정된다. 즉, 구부리기 쉬운  $N-CH_2-CH_2-N$ 고리를 가진  $Ni(IBA)_2-pn$ 은 5각형 및 6각형 고리를 가질 수 있으며, 굳은  $N-CH_2-CH(CH_3)-N$ 고리를 가진  $Ni(IBA)_2-pn$ 은 두 N-O사이의 입체적 장애는 보다 크나 5각형 고리들만을 가지는 것이 더 안정할 것으로 추정된다.

#### 인 용 문 헌

1. K. S. Bose, B. C. Sharma, and C. C. Patel, *Inorg. Chem.*, **12**, 120(1973).
2. A. V. Ablov and V. N. Zubarev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **13**, 1563(1963).
3. D. A. White, *J. Chem. Soc. (A)*, 233(1971).
4. K. S. Bose and C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2947(1971).
5. I. Masuda, M. Tamaki, and K. Shinra, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 157(1969).
6. M. M. Aly and F. A. El-Said, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 287(1981).
7. M. M. Aly, A. O. Baghlaf, and N. S. Ganji, *Polyhedron*, **4**, 1301(1985).
8. A. O. Baghlaf, N. M. Aly, and N. S. Ganji, *Polyhedron*, **4**, 205(1987).
9. S. H. Kim, K. I. Okamoto, H. Einaga, and J. Hidak, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 490(1985).
10. M. H. Lee and S. H. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **32**, 428(1988).
11. M. H. Lee, D. S. Oh, and K. W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 19(1978).
12. A. P. B. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam(1968).
13. A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 1(1974).