

## 질소 주개 리간드를 갖는 바나듐(III) 착물의 합성과 특성

吳相午\* · 柳恩榮

경북대학교 자연과학대학 화학과  
(1992. 5. 6 접수)

### Synthesis and Characterization of Vanadium(III) Complexes with N-Donating Ligands

Sang-Oh Oh\* and Eun-Young Lyou

Department of Chemistry, College of Natural Science, Kyungpook National University,  
Taegu 702-701, Korea

(Received May 6, 1992)

**요 약.**  $VCl_3 \cdot 3MeCN$ 과 리간드를 반응시켜 새로운 바나듐(III) 착물을 합성하였으며 원소분석과 적외선, 핵자기 공명 및 전자 흡수스펙트럼 등을 이용하여 그 특성을 조사하였다. 사용한 리간드는 3,5-lutidine(lutd), 8-hydroxyquinoline(oxine), 1,2-phenylenediamine(phda), ethylenediamine(en) 및 sym-diphenylethylenediamine(dpen)이다. lutidine 착물의 V-Cl 신축진동이  $418\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고, 다른 착물들(oxine, phda, en, dpen)은  $337\sim 347\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 이러한 사실로 전자의 착물은 삼각 이중뿔 구조이며 후자의 착물들은 팔면체 구조로 추정된다. oxine과 phda 착물에서 acetonitrile의  $C \equiv N$  신축진동은 자유 리간드( $2260\text{ cm}^{-1}$ )보다 약  $70\text{ cm}^{-1}$  증가한 위치에서 나타나며, 또한  $C \equiv N$  굽힘진동도 자유 리간드( $377\text{ cm}^{-1}$ )보다 약  $60\text{ cm}^{-1}$  증가한 위치에서 나타난다. 이러한 결과에 따라  $[VCl_3(lutd)_2]$ ,  $[VCl(oxine)_2MeCN]Cl_2$ ,  $[VCl(phda)_2MeCN]Cl_2$ ,  $[VCl_2(en)_2]Cl$ ,  $[VCl_2(dpen)_2]Cl$ 와 같은 바나듐(III) 착물임을 알 수 있었다.

**ABSTRACT.** Some vanadium(III) complexes have been prepared by the reaction of  $VCl_3 \cdot 3MeCN$  with ligands and characterized by elemental analysis,  $^1H$ -NMR, infrared and UV-Visible spectroscopy. 3,5-lutidine(lutd), 8-hydroxyquinoline(oxine), 1,2-phenylenediamine(phda), ethylenediamine(en), and sym-diphenylethylenediamine(dpen) were chosen as coordinating ligands.  $\nu(V-Cl)$  of lutd complex occurs at  $418\text{ cm}^{-1}$  and the other complexes (oxine, phda, en, dpen) occur at  $337\sim 347\text{ cm}^{-1}$ . The value of  $\nu(V-Cl)$  indicates that the former complex has trigonal bipyramid structure and the latter complexes have octahedral structure. The  $\nu(C \equiv N)$  of acetonitrile in oxine and phda complexes are characteristically shifted to about  $70\text{ cm}^{-1}$  higher frequency compared with that of free ligand ( $2260\text{ cm}^{-1}$ ). The  $\delta(C \equiv N)$  is also shifted to about  $60\text{ cm}^{-1}$  higher frequency compared with that of free ligand ( $377\text{ cm}^{-1}$ ). Finally each vanadium(III) complex showed the following formulation;  $[VCl_3(lutd)_2]$ ,  $[VCl(oxine)_2MeCN]Cl_2$ ,  $[VCl(phda)_2MeCN]Cl_2$ ,  $[VCl_2(en)_2]Cl$ ,  $[VCl_2(dpen)_2]Cl$

### 서 론

바나듐은 -3가에서 +5가(-2가 제외)의 산화상태를 가지며 공기 중에서 안정하게 존재하는 산화상태는 +4와 +5가이다<sup>1-5</sup>.  $[V(CO)_6]$ 와  $Li[V(bipy)_3] \cdot 4THF$ ,  $[V(H_2O)_6]^{2+}$ 와 같은 낮은 산화상태의 착물<sup>6-8</sup>은 주로 팔면체 구조를 이루며 환원제로 이용

되고, 높은 산화상태의  $VO^{2+}$ ,  $VO^{3+}$ ,  $VO_2^+$ 의 +4가 및 +5가 착물<sup>9,10</sup>은 사각뿔, 삼각 이중뿔, 팔면체 구조로 각각 존재하며 산화 반응의 촉매로 유용하다<sup>11-13</sup>. +3가 착물에서는 다른 산화상태의 착물과는 달리 합성에 사용되는 용매의 성질이 착물의 조성에 큰 영향을 미친다. 즉  $VX_3(X=Cl, Br)$ 와  $\alpha, \alpha'$ -bipyri-

dine 또는 1,10-phenanthroline 리간드와의 반응에서 benzene과 같은 비배위성 용매에서는  $[VX_2L_2]X$  착물이 얻어졌으며, ethanol이나 acetonitrile 등의 배위성 용매에서  $[VX_2L_2][VX_4L]$  착물이 생성되었다<sup>14</sup>. 또한 ethylenediamine<sup>15</sup>이나 propylenediamine<sup>16</sup>과의 반응에서는 리간드를 용매로 사용했을 때  $[VL_3]X_3$ 가 얻어졌다. 이들 착물은 대부분 팔면체 구조<sup>16</sup>를 갖지만 최근 사면체와 삼각 이중뿔 구조도 보고되고 있다<sup>17</sup>. +4가 또는 +5가 착물<sup>18</sup>에서도 이러한 구조적 다양성이 나타나며, 리간드의 어떠한 성질이 착물의 구조 결정에 주된 요인으로 작용하는지는 아직 명확하지 않다. 본 연구에서는  $VCl_3$ 를 배위성 용매인 acetonitrile에서 반응시켜 얻은  $VCl_3 \cdot 3MeCN$ 을 출발물질로 하여 일정한 반응조건에서 질소 주개 리간드와 반응시켜 여러가지 착물을 합성하고 착물 조성에 대한 용매의 성질과 리간드 종류에 따른 착물 구조를 분광학적 방법으로 조사하였다.

실 험

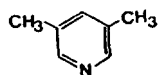
시약 및 출발물질

바나듐(III) 화합물은 공기와 수분에 민감하므로 모든 반응은 Schlenk-type 장치를 사용하여 질소 분위기에서 실험하였다. 출발물질인  $VCl_3 \cdot 3MeCN$ 은 Aldrich사의  $VCl_3$ 를 구입하여 Duckworth의 방법<sup>19</sup>으로 합성하였으며, 합성에 이용된 모든 용매는 적절한 건조제를 사용해서 정제하였으며, 고체시약은 특급시약을 100~110°C에서 건조시킨 후 사용하였다. 본 연구에 사용한 리간드의 약어와 구조식은 다음과 같다.

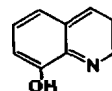
착물의 합성

$VCl_3(lutd)_2$  [1].  $VCl_3$  0.34 g(2.16 mmol)을 acetonitrile 용매에 넣고 24시간 동안 환류하여 얻은  $VCl_3 \cdot 3MeCN$ 의 초록색 용액에 3,5-lutidine 0.58 ml (5.0 mmol)를 한방울씩 가하면 초록색 용액이 점점 남보라색으로 변한다. 이 용액을 24시간 저으면 얻은 보라색 침전이 생성된다. 이 침전을 여과하고 ether로 씻은 후 진공 건조하였다.

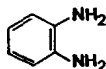
$[VCl(oxine)_2MeCN]Cl_2$  [2]. [1]번 화합물과 유사한 방법으로 주황색 착물을 얻었다.



3,5-lutidine  
(lutd)



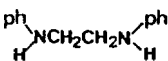
8-hydroxyquinoline  
(oxine)



1,2-phenylenediamine  
(phda)



ethylenediamine  
(en)



sym-diphenylethylenediamine  
(dpn)

$[VCl(phda)_2MeCN]Cl_2$  [3]. [1]번 화합물과 유사한 방법으로 암자주색 착물을 얻었다.

$[VCl_2(en)_2]Cl$  [4]. [1]번 화합물과 유사한 방법으로 암보라색 착물을 얻었다.

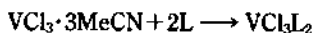
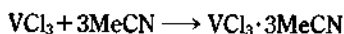
$[VCl_2(dpn)_2]Cl$  [5].  $VCl_3 \cdot 3MeCN$ 의 초록색 용액에 sym-diphenylethylenediamine 10.6 g(5.0 mmol)을 가하였다. 약 30분이 경과하면 반응물질이 모두 녹아 짙은색의 용액이 된다. 반응을 완결시키기 위해 12시간 동안 계속 저어준 후, 이 용액 부피의 절반이 될 때까지 진공증발 시키고 ether를 가하여 연분홍색의 침전을 얻었다. 침전을 여과하고 acetonitrile로 씻은 후 진공 건조하였다.

착물의 확인

바나듐 금속의 정량분석은 VARIAN사의 AA-40 기기를 이용하여 원자흡수분광법으로 측정하였으며, 탄소·수소·질소 원소분석은 CARLO ERBA사의 STRUMENTAZION 1106, 적외선 흡수스펙트럼은 BOMEM사의 MICHELSON 100 FT-IR로써 KBr 원판법, 원적외선 흡수스펙트럼은 BOMEM DA 3.01 FT-INTERFEROMETERIR로써 polyethylene 원판법으로 측정하였고, <sup>1</sup>H-NMR은 BRUKER사의 FT-NMR(300 MHz), 전자 흡수스펙트럼은 SHIMADZU사의 UV-265, 착물 분해 온도는 PHILIP HARRIS사의 MELTING POINT APPARATUS를 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 고찰

착물의 합성. 착물의 합성 과정은 다음과 같다.



L은 Unidentate Ligand이고, L-L는 Bidentate Ligand이다.

합성한 바나듐(III) 착물들의 원소 분석 결과는 Table 1에 나타내었으며 계산치와 비교적 좋은 일치율을 보여준다. 이들 착물의 색은 주황색 또는 보라색 계열이며 공기 중에서 산화하여 초록색으로 변한다.

적외선 흡수스펙트럼. 200~500  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타나는 M-Cl 신축진동은 비교적 강하고, 그 흡수띠의 위치가 중심 금속의 산화수, 질량 및 배위수에 따라 변하므로 화합물의 구조를 예측하는데 중요한 수단이 된다<sup>20</sup>. 같은 산화상태를 갖는 바나듐 중심 금속에서 배위수가 증가할수록, 그리고 같은 구조를 갖는 착물에서 산화상태가 낮을수록 V-Cl 신축진동 에너지는 감소한다. 예를 들면 동일한 바나듐(III) 착물에 대해 V-Cl 신축진동은 사면체 구조가  $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$ , 삼각 이중뿔 구조가  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ , 팔면체 구조가 300~350  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 나타나고<sup>21,22</sup>, 또한 동일한 사면체 구조에 대해서는 바나듐(IV) 착물이 480  $\text{cm}^{-1}$ , 바나듐(II) 착물은  $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 본 실험에서

합성한 착물의 V-Cl 신축진동이 418  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 한자리 리간드 착물 [1]은 삼각 이중뿔 구조이며, 그외 332~358  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 두자리 리간드 착물은 모두 팔면체 구조로 추정된다. 일반적으로 pyridine과 같은 입체적 장애가 적은 한자리 리간드의 바나듐(III) 착물의 경우  $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{L}$ 의 팔면체 구조를 이루며,  $\text{NMe}_3$ 나  $\text{SMe}_2$ 와 같이 입체적 장애가 큰 리간드의 경우  $\text{VCl}_3 \cdot 2\text{L}$ 의 삼각 이중뿔 구조를 이룬다<sup>14</sup>. 본 실험에서 사용한 lutidine은 인접 리간드에 대해 입체적 장애가 비교적 큰 리간드로서 그

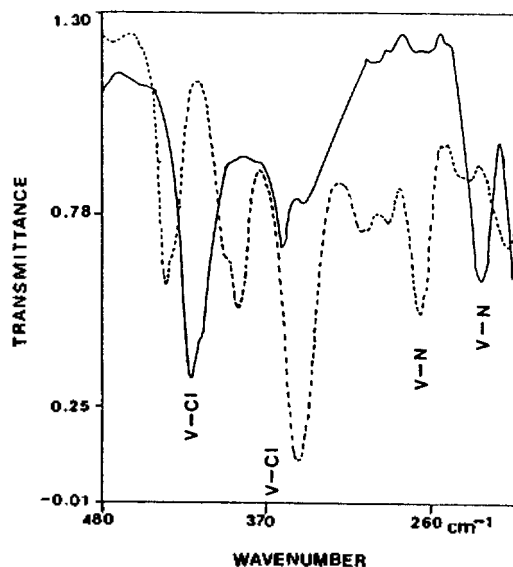


Fig. 1. Far-IR spectra of  $[\text{VCl}_3(\text{lutd})_2]$  (—) and  $[\text{VCl}(\text{oxine})_2\text{MeCN}]\text{Cl}_2$  (----) with polyethylene pellet.

Table 1. Analytical data, yield and decomposition temperature

Complex	Dec., °C	Yield, %	Elemental analysis <sup>a</sup> , %			
			V	C	H	N
[1] $[\text{VCl}_3(\text{lutd})_2]$	130	85	13.69 (13.70)	45.12 (45.24)	4.72 (4.84)	7.67 (7.53)
[2] $[\text{VCl}(\text{oxine})_2\text{MeCN}]\text{Cl}_2$	150	90	9.51 (9.59)	49.09 (49.15)	3.22 (3.47)	8.52 (8.59)
[3] $[\text{VCl}(\text{phda})_2\text{MeCN}]\text{Cl}_2$	138	82	12.30 (12.28)	40.71 (40.55)	5.14 (5.06)	16.88 (16.88)
[4] $[\text{VCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$	132	91	18.24 (18.35)	17.38 (17.31)	5.60 (5.76)	20.14 (20.18)
[5] $[\text{VCl}_2(\text{dpen})_2]\text{Cl}$	170	87	8.76 (8.75)	57.70 (57.79)	5.38 (5.59)	9.41 (9.62)

착물이 삼각 이중황 구조인 것은 이러한 사실과 일치한다. Far-IR 스펙트럼은 분자 대칭성 연구에도 도움이 된다<sup>14</sup>.  $[VX_2(L-L)_2]X$  팔면체 구조를 갖는 착물은 *trans*( $D_{3h}$ )와 *cis*( $C_2$ ) 구조가 가능하고, 전자의 경우  $b_{1g}$  대칭에 의한 한개의 V-Cl 신축진동, 후자는  $(a+b)$  대칭에 의한 두개의 V-Cl 신축진동이 나타난다<sup>23</sup>. 따라서 본 연구의 착물 [4]와 [5]는  $332\text{ cm}^{-1}$  및  $358\text{ cm}^{-1}$ 에서 V-Cl 신축진동의 흡수띠가 각각 한개 씩 나타나므로 *trans* 구조로 생각된다.

V-N 신축진동은 V-Cl 신축진동에 비해 낮은 에너지 영역에서 일어나며<sup>23</sup>, 질소 주개 리간드의 입체적 장애가 클수록 V-N 신축진동 에너지는 더 낮은 에너지 영역으로 이동한다<sup>21,24</sup>.  $\alpha$ -picoline 착물과 lutidine 착물의 V-N 신축진동을 비교해 보면,  $\alpha$ -picoline 착물은  $245\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나며 lutidine 착물은 이보다 낮은 영역인  $226\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 이러한 에너지 감소는 pyridine의 고리에 결합되어 있는 메틸기의 수에 따른 입체적 장애에 의존하며 이 현상은  $NiL_2 \cdot 4py$ 과  $NiL_2 \cdot 4\alpha\text{-pic}$  착물에서도 관찰된 바 있다<sup>20</sup>. 착물 [2]에서  $266\text{ cm}^{-1}$ 의 V-N 신축진동 흡수띠와  $531\text{ cm}^{-1}$ 의 V-O 신축진동 흡수띠로부터 oxine은 두자리 리간드로 작용하였음을 알 수 있다. 착물 [3]과 [4]는 M-N 신축진동이  $263\text{ cm}^{-1}$ 와  $238\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타나지만 착물 [5]는  $\alpha, \alpha'$ -bipyridine과 1,10-phenanthroline과 같은 큰 리간드를 가진 착물의 경우<sup>23</sup>와 같이 V-N 신축진동이 관찰되지 않았다. acetonitrile의  $C \equiv N$  신축진동은 자유 리간드에서  $2260\text{ cm}^{-1}$ 에서 강하게 나타나며 바나듐에 배위되면 M-N과  $C \equiv N$  신축진동의 coupling에 의해  $2305 \sim 2337\text{ cm}^{-1}$  영역으로 이동한다<sup>14</sup>. 따라서 착물 [2], [3]의  $2305\text{ cm}^{-1}$ 와  $2331\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타난 흡수띠는 배위된 acetonitrile의  $C \equiv N$  신축

진동이며, acetonitrile의  $C \equiv N$  굽힘진동도 자유 리간드<sup>14</sup>의  $377\text{ cm}^{-1}$ 에서 약  $60\text{ cm}^{-1}$  이동한  $434\text{ cm}^{-1}$ 와  $437\text{ cm}^{-1}$ 에서 각각 나타난다. 그 밖의 리간드의 특징적인 흡수띠는 Table 2에 요약하였다.

**전자 흡수스펙트럼.** 삼각 이중황과 팔면체 구조의 바나듐(III) 착물에 대한 전자 전이 및 전자 흡수 스펙트럼은 Wood<sup>25</sup> 및 Fowles<sup>14</sup>에 의해 상세히 연구되었다. Table 3 및 Fig. 2는 이들의 결과를 참조하여 본 실험의 착물에 대한 스펙트럼을 해석한 것으로서 착물 [1]은 삼각 이중황 구조이며, 그외의 착물 [2], [3], [4], [5]는 모두 팔면체 구조로 생각된다. 착물 [1]의  $768\text{ nm}$ 에서 나타나는 흡수띠는 비슷한 에너지 영역에서 일어나는  $d-d$  전이  ${}^3A_2' \rightarrow {}^1A_2'(D)$ 와  ${}^3A_2' \rightarrow {}^1E'(D)$ 의 겹침<sup>26</sup>에 의해 넓은 폭으로 나타나고,  $487\text{ nm}$ 의 흡수띠는  ${}^3A_2' \rightarrow {}^3E'$  전이에 의한 것으로 생각된다. 그리고 할로겐 리간드에서 금속으로의 전하이동 전이는 착물의 구조에 따라 비교적 큰 에너지의 차이를 나타낸다. 즉  $VX_3L_2(X$

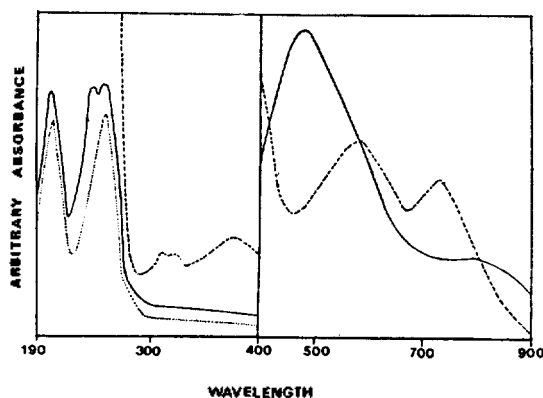


Fig. 2. Electronic absorption spectra of  $[VCl(oxine)_2MeCN]Cl_2$  (----)  $[VCl_3(lutd)_2]$  (—), and free lutidine (.....).

Table 2. FT-IR spectral data of complexes

( $\text{cm}^{-1}$ )

Complex	$\nu(VCl)$	$\nu(VN)$	$\delta(CN)$	$\nu(CN)$	$\nu(CH_3)$	$\nu(NH)$	$\nu(OH)$	$\nu(CH_2)$
[1] $[VCl_3(lutd)_2]$	418s <sup>a</sup>	226 m			3000 w			
[2] $[VCl(oxine)_2MeCN]Cl_2$	347 s	266 m	434 m	2305 s			3145 br	
[3] $[VCl(phda)_2MeCN]Cl_2$	343 s	263 w	437 w	2331 s		3190 s	3160 s <sup>b</sup>	3100 s <sup>b</sup>
[4] $[VCl_2(en)_2]Cl$	337 s	238 br				3214 br		2938 br
[5] $[VCl_2(dpen)_2]Cl$	358 m					2938 br		2909 br

<sup>a</sup>s, strong; m, medium; w, weak; br, broad. <sup>b</sup>NH stretching mode.

Table 3. Electronic spectral data of complexes

( $\lambda_{\max}$ , nm)

Complex	Assignment <sup>a</sup>	
	<i>d-d</i> transition	Charge transfer
[1] $[\text{VCl}_3(\text{lutd})_2]^b$	768(16) <sup>c</sup> ${}^3A_2' \rightarrow {}^1A_2'(D)$ 487(60) ${}^3A_2' \rightarrow {}^3E'$	267(13551) $\text{Cl}(\pi) \rightarrow \text{V}(d)$
[2] $[\text{VCl}(\text{oxine})_2\text{MeCN}]\text{Cl}_2^b$	716(60) ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ 585(87) ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	393(1788) $\text{V}(d) \rightarrow \text{L}(\pi)$ 315(1179) $\text{MeCN}(\pi) \rightarrow \text{V}(d)$ 309(1224) $\text{Cl}(\pi) \rightarrow \text{V}(d)$
[3] $[\text{VCl}(\text{phda})_2\text{MeCN}]\text{Cl}_2^b$	664(53) ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ 452(98) ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	431(628) $\text{V}(d) \rightarrow \text{L}(\pi)$ 291(2590) $\text{MeCN}(\pi) \rightarrow \text{V}(d)$ 280(2570) $\text{Cl}(\pi) \rightarrow \text{V}(d)$
[4] $[\text{VCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}^c$	765(16) ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^1E_g, {}^1T_{2g}(D)$ 573(43) ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$	468(3830) $\text{V}(d) \rightarrow \text{L}(\pi)$
[5] $[\text{VCl}_2(\text{dpen})_2]\text{Cl}^c$	667(83) ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ 487(579) ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	467(742) $\text{V}(d) \rightarrow \text{L}(\pi)$

<sup>a</sup>assigned by ref. 14, 25, 26, and 27. <sup>b</sup>in EtOH. <sup>c</sup>in DMSO. <sup>d</sup>molar absorption coefficient ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

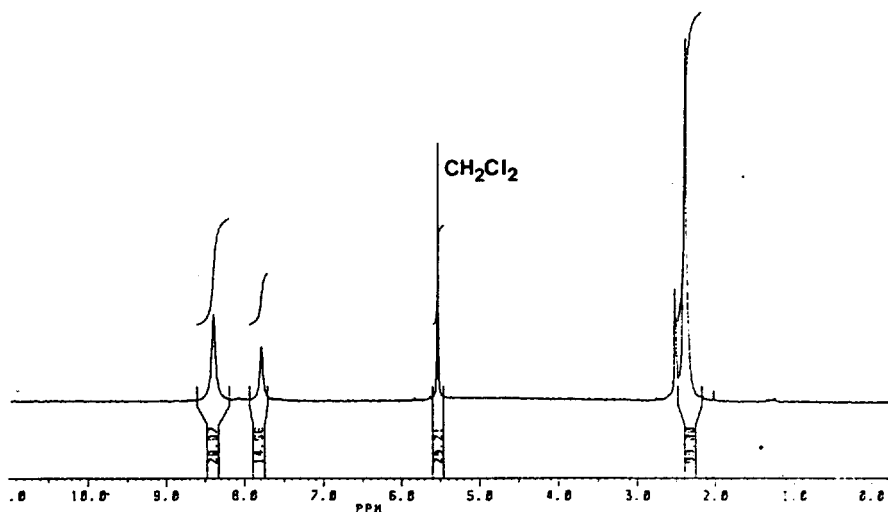
=Br, Cl; L=NMe<sub>3</sub>, SMe<sub>2</sub>)에 대한 Duckworth<sup>26</sup>의 해석을 따르면, 이 전이는 MX<sub>3</sub>L<sub>2</sub> 착물이 오배위 구조(*D*<sub>3h</sub>)일 때는 263 nm 이지만 육배위 구조(*O*<sub>h</sub>)일 때는 344 nm에서 나타난다. 이는 *D*<sub>3h</sub> 구조의 바나듐(III) 바닥상태<sup>27</sup>가 전자가 반충원( $e''$ )<sup>2</sup>이기 때문에 띠의 이동은 Cl( $\pi$ ) 상태로 전이함에 따른 반발에너지의 증가에 기인한다. 따라서 착물 [1]의 경우 267 nm 흡수띠는 Cl( $\pi$ ) → V(*d*) 전이로 보인다. 팔면체 착물의 전자 흡수스펙트럼은 삼각 이중뿔 착물에 비해 더욱 간단하게 나타난다. 팔면체 착물에서는  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ,  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$ 의 3개의 *d-d* 전이가 가능한데 세번째 흡수띠는 비교적 약하고 전하이동 전이 흡수띠에 가려질 수도 있다<sup>14</sup>. 따라서 착물 [2]의 716 nm( $\epsilon=60$ )와 585 nm( $\epsilon=87$ )에 흡수띠는 *d-d* 전이에 의한 것으로 각각  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  전이로 추정된다. 또한 393 nm( $\epsilon=1788$ ), 315 nm( $\epsilon=1179$ ) 및 309 nm( $\epsilon=1224$ )에 나타난 흡수띠는 전하이동 전이에 의한 것으로 가장 낮은 에너지의 흡수띠는 VCl<sub>3</sub>(bipy)<sup>27</sup> 착물<sup>14</sup>에서와 같이 V(*d*) → L( $\pi$ ) 전이로, 가운데의 흡수띠는 VCl<sub>3</sub>·3MeCN 착물에서 확인된 것과 같이 MeCN( $\pi$ ) → V(*d*) 전이로, 가장 높은 에너지의 흡수띠는 Cl( $\pi$ ) → V(*d*) 전이로 추정되며 이는 대부분의 VCl<sub>3</sub>·3L 팔면체 착물에서 확인되었다<sup>14</sup>. 착물 [3]에서도 664 nm와 452 nm 두개의 *d-d* 전이가 나타

나며, 431 nm에서 나타나는 흡수띠는 볼 흡광계수로 볼 때 전하이동 전이인 V(*d*) → L( $\pi$ ) 전이로, 291 nm와 280 nm에서의 흡수띠는 각각 MeCN( $\pi$ ) → V(*d*), Cl( $\pi$ ) → V(*d*) 전이에 의한 것으로 추정된다. 착물 [4]의 573 nm에서 나타난 흡수띠는  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ 의 *d-d* 전이로 생각되며 765 nm에 나타난 약한 흡수띠는 스핀 금지 전이인  ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^1E_g, {}^1T_{2g}(D)$  흡수띠로 판단된다<sup>16</sup>. 이 착물의 경우 *d*<sup>2</sup> 착물의 일반적인 *d-d* 전이인  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ,  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$ 는 468 nm 부근의 V(*d*) → L( $\pi$ ) 전이에 가려진 것으로 생각된다. 착물 [5]는 667, 487 및 467 nm에서 흡수띠가 나타나는데 이는  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  전이 및 V(*d*) → L( $\pi$ )의 전하 이동 전이에 의한 것으로 추정된다.

**<sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼.** 합성된 착물의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼의 결과를 Table 4에 나타내었다. lutd의 자유 리간드 스펙트럼에서 methyl 양성자에 의한 peak는 2.30 ppm(6H), phenyl 고리 양성자에 의한 peak는 7.30 ppm(1H)와 8.26 ppm(2H)으로 나타나는데 비해 Fig. 3의 착물 [1]에서는 2.36 ppm(6H), 7.77 ppm(1H), 8.36 ppm(2H)으로 모두 낮은 장으로 이동하였다. 착물 [2]에서도 모든 peak가 acetonitrile 및 oxine의 자유 리간드 peak에 비해 낮은 장으로 이동했으며, 특히 oxine의 hydroxy기 양성자에 의한 띠가 크게 이동한 것으로 보아 hydroxy기가 배위되었음을 알

Table 4.  $^1\text{H}$  NMR data<sup>a</sup> of complexes( $\delta$ , ppm)

Complex	Ring $^1\text{H}$	Others
[1] $[\text{VCl}_3(\text{lutd})_2]$	7.77(s, 1H) 8.36(s, 2H)	2.36(s, 6H)
[2] $[\text{VCl}(\text{oxine})_2\text{MeCN}]\text{Cl}_2$	7.61(d, 4H) 7.94(s, 1H) 8.94(d, 1H)	9.03(s, 1H) 2.01(s, 3H)
[3] $[\text{VCl}(\text{phda})_2\text{MeCN}]\text{Cl}_2$	6.42(s, 2H) 6.56(s, 2H)	3.35(br, 4H) 2.03(s, 3H)
[4] $[\text{VCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$		3.09(s, 4H) 3.39(s, 4H)
[5] $[\text{VCl}_2(\text{dpen})_2]\text{Cl}$	6.52~7.06(m, 10H)	3.22(d, 4H) 3.87(br, 2H)

<sup>a</sup>in mixture of  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{DMSO}-d_6$  at room temperature.Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{VCl}_3(\text{lutd})_2]$ .

수 있다. 또한 acetonitrile의 methyl 및 oxine의 hydroxy기 양성자 peak의 적분세기 비가 3:2인 것으로 보아 두 분자의 oxine이 배위된  $[\text{VCl}(\text{oxine})_2\text{MeCN}]\text{Cl}_2$ 의 팔면체 구조로 추정된다. 착물 [3]에서도 acetonitrile의 methyl 양성자와 3.35 ppm에서 나타나는 phda의 amine 양성자 peak의 적분세기를 비교해 보면 그 비가 8:3으로 착물 [2]와 동일한 구조를 갖는  $[\text{VCl}(\text{phda})_2\text{MeCN}]\text{Cl}_2$ 로 추정된다. 또한 착물 [4]와 [5]에서는 자유 리간드의 스펙트럼과 비교해 볼 때 모든 peak가 낮은 장으로 이동한 것을 제외하고는 분리 형태가 같은 것으로 보아 Far-IR 스펙트럼에서 확인한 것과 같이 *trans* 착물임을 알 수 있다.

본 연구는 교육부 기초과학연구비에 의한 것이며 이에 감사드리는 바입니다.

## 인용문헌

1. R. D. Gillard, "Comprehensive Coordination Chemistry", 1st Ed., Vol. 3, p. 454, G. Wilkinson, Ed., Pergamon Press, Oxford, U. K., 1987.
2. D. Nicholls, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 379 (1966).
3. D. A. Rice, *ibid.*, **37**, 61 (1982).
4. D. A. Rice, *ibid.*, **45**, 67 (1982).
5. E. M. Page, *ibid.*, **57**, 237 (1984).
6. R. Ercoli, F. Calderzo, and A. Alberola, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2966 (1960).
7. S. Herzog, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **294**, 155 (1958).
8. Y. Ducommun, D. Zbinden, and A. E. Merbach, *Helv. Chem. Acta*, **65**, 1385 (1982).
9. A. Demsar and P. Bukovec, *Inorg. Chim. Acta*, **25**, L121 (1977).
10. W. R. Schidt, C. T. Sai, and J. L. Hdard, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3867 (1971).

11. G. Sharpe and A. A. Woolf, *J. Chem. Soc.*, 800 (1951).
12. J. E. Drake, J. Verris, and J. S. Wood, *J. Chem. Soc. (A)*, 1000 (1968).
13. W. R. Scheidt, R. Countryman, and J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3878 (1971).
14. G. W. A. Fowles and P. T. Greene, *J. Chem. Soc. (A)*, 1869 (1967).
15. H. A. Rupp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **377**, 105 (1970).
16. R. J. H. Clark and M. L. Greenfield, *J. Chem. Soc. (A)*, 409 (1967).
17. L. M. Mikulski, L. Mattucci, and L. Weiss, *Inorg. Chim. Acta*, **29**, L201 (1978).
18. D. T. Greene and P. L. Orioli, *J. Chem. Soc. (A)*, 1621 (1969).
19. M. W. Duckworth, G. W. A. Fowles, and R. A. Hoodless, *ibid.*, 5665 (1963).
20. R. J. H. Clark, *Spectrochimica Acta*, **21**, 955 (1965).
21. R. J. H. Clark, R. S. Nyholm, and D. E. Scaife, *J. Chem. Soc. (A)*, 1296 (1966).
22. P. C. Crouch, G. W. A. Fowles, and R. A. Walton, *ibid.*, 2172 (1968).
23. R. J. H. Clark and C. S. Williams, *Inorg. Chem.*, 350 (1965).
24. F. P. Dwyer and E. G. Gyarfas, *Austral. J. Chem.*, **16**, 544 (1963).
25. J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, 852 (1968).
26. M. W. Duckworth, G. W. A. Fowles, and P. T. Greene, *J. Chem. Soc. (A)*, 1592 (1967).
27. R. J. H. Clark, J. Lewis, D. J. Machin, and R. S. Nyholm, *ibid.*, 379 (1963).