

Ambidentate 리간드의 금속착물 (제 8 보). Isonitrosomethylacetoacetate Imine 리간드의 니켈(II) 및 팔라듐(II) 착물

具本昶 · 崔苙烈 · 李萬浩* · 金仁煥†

경북대학교 공과대학 공업화학과

†대구대학교 사범대학 화학교육과

(1993. 4. 9 접수)

Metal Complexes of Ambidentate Ligand (VIII). Ni(II) and Pd(II) Complexes of Isonitrosomethylacetoacetate Imines

Bon-Chang Goo, Gang-Yeol Choi, Man-Ho Lee*, and In-Whan Kim†

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

†Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

(Received April 9, 1993)

요 약. Isonitrosomethylacetoacetate(H-IMAA)의 이민유도체를 리간드로하는 새로운 Ni(II) 및 Pd(II) 착물, Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH'), Ni(IMAA-NH)(IAMM-NR), Pd(IMAA-NH)₂ 및 Pd(IMAA-NR)₂(R=CH₃, n-C₂H₅, n-C₄H₉, 또는 CH₂C₆H₅)을 합성하고, 이들 착물의 구조를 원소분석, 전자흡수분광법, 적외선흡수분광법, ¹H 및 ¹³C 핵자기공명분광법으로 조사하였다. 여기서 H-IMAA-NH 및 H-IMAA-NR은 각각 isonitrosomethylacetoacetate imine 및 N-alkylisonitrosomethylacetoacetate imine 유도체를 나타낸다.

ABSTRACT. New Ni(II) and Pd(II) complexes of isonitrosomethylacetoacetate imine derivatives, Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH'), Ni(IMAA-NH)(IAMM-NR), Pd(IMAA-NH)₂ and Pd(IMAA-NR)₂ (R=CH₃, C₂H₅, n-C₂H₅, n-C₄H₉, or CH₂C₆H₅), where H-IMAA-NH and H-IMAA-NR represent isonitrosomethylacetoacetate imine and N-alkylisonitrosomethylacetoacetate imine derivative, respectively, have been prepared and the structures of the complexes have been studied by elemental analyses, electronic, infrared, and ¹H and ¹³C-NMR spectroscopies.

서 론

α -isonitroso- β -diketone 화합물은 isonitroso(C=N-O)가 금속이온과 결합하는데 있어서 두 개의 가능한 배위자리(질소 또는 산소)를 가지고 있기 때문에 흥미있는 ambidentate 리간드이다¹. 그리고 그 Schiff 염기인 α -isoitroso- β -diketone imine류는 리간드로 하는 금속착물의 구조에 관한 연구²⁻¹⁶도 많이 보고되고 있다. 이들 이민리간드는 두 자리 리간드로서 4개의 주계원자(두 개의 산소 및 두 개의 질소)를 가지고 있어서 금속에 배위할 때 여러가지의 결합방법이 가능하며 지금까지 보고된 이들 착물의

구조는 Fig. 1과 같다.

Lacey 등²과 Bose 등³은 isonitrosoacetylacetone imine(H-IAA-NH) 및 N-alkylisonitrosoacetylacetone imine(H-IAA-NR)의 Ni(II) 및 Pd(II) 착물을 합성하고 이들 착물의 구조를 보고하였다. 즉, Ni(IAA-NH)(IAA-NH'), Ni(IAA-NH)(IAA-NR)(R=alkyl) 및 Pd(IAA-NH)(IAA-NH') 착물에서 IAA-NH 리간드는 imine의 질소원자와 isonitroso기의 산소를 통해서 금속에 배위되어 6원고리를 형성하고, IAA-NH' 또는 IAA-NR 리간드는 imine의 질소원자와 isonitroso기의 질소원자를 통해서 금속에 배위되어

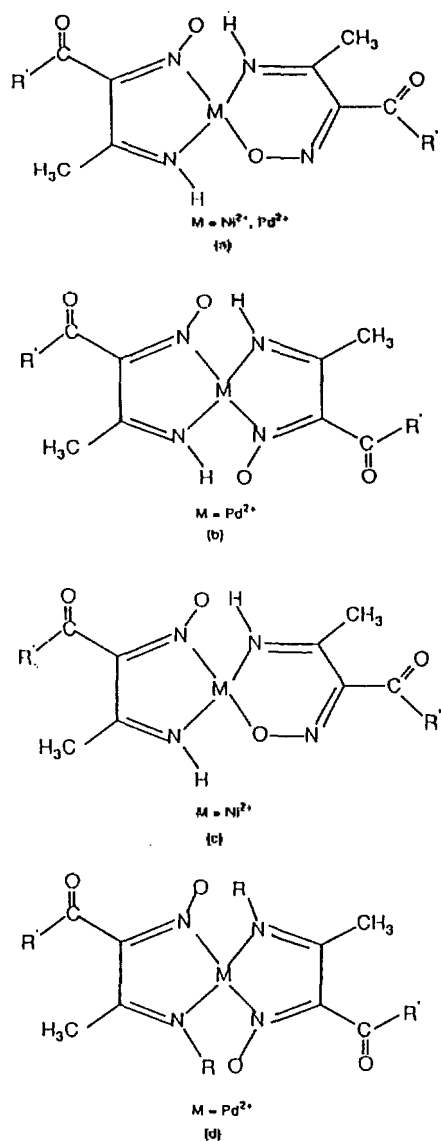


Fig. 1. Coordination of α -isonitroso- β -diketone imine in Ni(II) and Pd(II) complexes (R=alkyl group).

5원고리를 형성하는 Fig. 1(a) 및 (c)(R'=CH₃)의 비대칭구조를 이룬다. 그러나 Pd(IAA-NR)₂(R=alkyl기) 착물은 IAA-NR 리간드가 imine의 질소원자와 isonitroso기의 질소원자를 통해서 금속에 배위되어 대칭적인 5원고리를 형성하고 있는 Fig. 1(d)(R'=CH₃)의 구조를 가지고 있다. 그리고 Iyengar 등⁴은 isonitrosoacetylacetone(H-IAA)의 한쪽 methyl기를 phenyl기로 치환시킨 isonitrosobenzoylacetone

imine(H-IBA-NH)을 리간드로 하는 Ni(II) 착물을 형성하고, 이 착물이 Fig. 1(a)(R'=C₆H₅)의 비대칭 구조를 가진다고 보고하였다. 그리고 Lee 등^{5,6}은 H-IBA-NH 및 H-IBA-NR(R=alkyl기)을 리간드로 하는 Ni(II) 및 Pd(II) 착물을 합성하고 Fig. 1(a), (c) 및 (d)(R'=C₆H₅)의 구조를 갖는다고 보고하였다. 또한 Lee 등⁷은 isonitrosoethylacetoacetate imine(H-IEAA-NH) 및 N-alkylisonitrosoethylacetoacetate imine(H-IEAA-NR) 리간드의 Pd(II) 착물을 합성하고 Fig. 1(b)(R'=OCH₂CH₃)와 Fig. 1(d)(R'=OCH₂CH₃)의 구조를 갖는다고 보고하였다. 여기서 Pd(IEAA-NH)₂ 착물은 대칭구조를 가지며 지금까지 보고된 Pd(IAA-NH)(IAA-NH') 및 Pd(IBA-NH)(IBA-NH') 착물과 다른 결합방법을 나타내고 있다. 그러나 H-IEAA-NH 및 H-IEAA-NR을 리간드로 하는 Ni(II) 착물은 지금까지 보고된 구조와 유사한 Fig. 1(a) 및 1(c)의 구조를 가진다².

지금까지 보고된 이 착물들의 구조는 주로 UV-Vis, IR, NMR 등의 분광법 연구에 의해 제안되었으며, Ni(IAA-NH)(IAA-NR)(R=CH₃)의 구조만이 X-선 방법에 의해 확인되었다⁸. 이와 같은 착물에서의 구조적 차이는 금속이온의 크기에 따른 입체적 장애효과⁹와 리간드의 치환체의 끌어당김효과⁷에 의한 것으로 추정되고 있으나 아직도 확실한 결론은 내려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 α -isonitroso- β -diketone imine 유도체의 금속착물의 구조에 관한 연구의 하나로서 지금까지 보고된 바 없는 isonitrosomethylacetoacetate(H-IMAA)의 imine 유도체를 리간드로 하는 새로운 Ni(II) 및 Pd(II) 착물을 합성하고 이들 착물의 구조를 원소분석, 전자흡수분광법, 적외선흡수분광법 그리고 ¹H 및 ¹³C 핵자기공명분광법을 통하여 규명하고 리간드의 배위 방법을 조사하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에서 사용한 amine류(ammonia, methylamine, ethylamine, *n*-propylamine, *n*-butylamine 및 benzylamine) 및 모든 시약들은 1급 또는 특급으로서 정제하지 않고 사용하였다.

CHN 원소분석은 Carlo Erba model 1106 elemental analyzer를 사용하였고, 전자흡수 스펙트럼은 Cary 219 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 chloroform을 용매로 200~700 nm 범위내에서 측정하였다. 적외선흡수 스펙트럼은 Mattson Galaxy 6030E FT-IR spectrophotometer를 사용하여 KBr pellet 방법으로 400~4,000 cm^{-1} 범위에서 측정하였다. ^1H 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼은 DMSO- d_6 또는 CDCl_3 를 용매로, 그리고 TMS를 내부 표준물질로 하여 Bruker AM-300 FT-NMR spectrometer에서 측정하였다.

Bis(isonitrosomethylacetoacetate imino)nickel (II), Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH')의 합성. NiCl_2 (0.48 g, 0.0020 mol), methylacetoacetate(0.43 ml, 0.0040 mol) 및 NH_4Ac (2.5 g, 0.032 mol)을 에탄올 40 ml에 녹이고, NaNO_2 (2.0 g, 0.027 mol)을 증류수에 포화시켜 가한 후 6시간 동안 물중탕에서 60~70 $^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 가열환류시켰다. 생성된 침전물을 거르고 난 후 클로로포름으로 재결정하였다. 수득율은 47%이었다.

(Isonitrosomethylacetoacetate imino)(N-alkylisonitrosomethylacetoacetate imino)nickel(II), Ni(IMAA-NH)(IMAA-NR)의 합성. $\text{Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH')}$ (0.35 g, 0.0010 mol)을 에탄올 20 ml에 가하고 suspension 상태에서 alkylamine(methylamine, ethylamine, *n*-propylamine, *n*-butylamine, 또는 benzylamine) 0.010 mol을 가한 후 물중탕에서 60~70 $^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 2~4시간 동안 가열환류시켰다. 이 용액을 농축하여 생성된 침전물을 거르고 난 후 클로로포름으로 재결정하였다. 수득율은 33~77%이었다.

Bis(isonitrosomethylacetoacetate imino)palladium(II), Pd(IMAA-NH) $_2$ 의 합성. PdCl_2 (0.35 g, 0.002 mol), methylacetoacetate(0.43 ml, 0.0040 mol) 및 NH_4Ac (2.5 g, 0.032 mol)을 에탄올 40 ml에 녹이고 NaNO_2 (2.0 g, 0.027 mol)을 증류수에 포화시켜 가한 후 6시간 동안 물중탕에서 60~70 $^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 가열환류시켰다. 생성된 침전물을 거르고 난 후 에탄올과 클로로포름의 1:1 혼합용액으로 재결정하였다. 수득율은 65%이었다.

Bis(N-alkylisonitrosomethylacetoacetate imino)

palladium(II), Pd(IMAA-NR) $_2$ 의 합성. Pd(IMAA-NH)_2 (0.79 g, 0.0020 mol)을 에탄올과 클로로포름의 1:1 혼합용액 100 ml에 가하고 suspension 상태에서 alkylamine(methylamine, ethylamine, *n*-propylamine, *n*-butylamine, benzylamine) 0.020 mol을 가한 후 물중탕에서 60~70 $^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 4~7시간 동안 가열환류시켰다. 이 용액을 증발시키고 생성된 침전물을 거르고 난 후 에탄올과 클로로포름의 1:1 혼합용액으로 재결정하였다. 수득율은 76~90%이었다.

결과 및 고찰

Ni(II) 및 Pd(II) 착물의 합성 및 성질. β -diketone인 methylacetoacetate로부터 template 합성법에 의해 $\text{Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH')}$ 및 Pd(IMAA-NH)_2 착물을 합성하였다. 그리고 $\text{Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH')}$ 및 Pd(IMAA-NH)_2 와 여러가지 알킬아민들과의 교환반응으로 $\text{Ni(IMAA-NH)(IMAA-NR)}$ 및 Pd(IMAA-NR)_2 착물을 합성하였다. 착물합성에서 아민교환반응을 쉽게 하기 위하여 화학양론에 의한 이론양보다 과량(10배)의 알킬아민을 가하였다. $\text{Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH')}$ 및 Pd(IMAA-NH)_2 와 isopropylamine 또는 *t*-butylamine과의 아민교환반응은 불가능하였으며, 이것은 아민 아민의 알킬기에 의한 입체장애 때문인 것으로 추측된다. 아민교환법에 의한 α -isonitroso- β -diketone의 N-알킬이민착물의 합성은 이미 여러 연구자들에 의해 보고된 바 있다⁹⁻¹².

착물합성시에 일어나는 착물생성 반응은 다음과 같다.

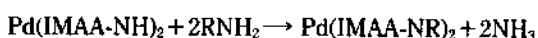
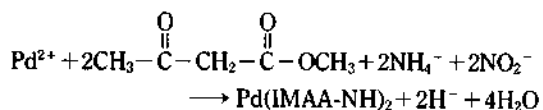
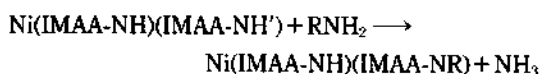
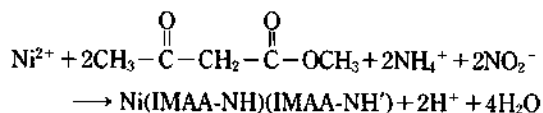


Table 1. Analytical data, reaction times, melting points, and yields of Ni(II) and Pd(II) complexes

Complexes	Reaction time (hr)	Yield (%)	Color	mp. (°C)	Found (Calcd)		
					C(%)	H(%)	N(%)
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NH')	6	47	Orange	213 ^a	35.52 (35.68)	4.09 (4.32)	15.91 (15.67)
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NMe)	2	30	Orange	120	36.76 (36.80)	4.97 (4.49)	15.20 (15.61)
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NEt)	2	51	Orange	102	38.84 (38.63)	5.06 (4.86)	14.54 (15.02)
Ni(IMAA-NH) (IMAA-Nn-Pr)	4	77	Orange	123	40.36 (40.34)	5.50 (5.21)	14.35 (14.48)
Ni(IMAA-NH) (IMAA-Nn-Bu)	2	40	Yellow	109	41.76 (41.92)	5.71 (5.53)	13.37 (13.98)
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NBz)	3.5	57	Orange	113	47.22 (46.72)	4.72 (5.07)	12.45 (12.82)
Pd(IMAA-NH) ₂	6	65	Orange	272 ^a	30.06 (30.59)	3.59 (3.59)	14.10 (14.27)
Pd(IMAA-NMe) ₂	4	89	Orange	233	33.85 (34.26)	4.31 (4.31)	13.31 (13.32)
Pd(IMAA-NEt) ₂	4	87	Yellow	147	37.44 (37.47)	4.99 (4.94)	12.82 (12.49)
Pd(IMAA-Nn-Pr) ₂	4	76	Yellow	171	40.53 (40.30)	5.63 (5.99)	11.60 (11.10)
Pd(IMAA-Nn-Bu) ₂	4	85	Orange	146	42.79 (42.82)	6.06 (5.99)	11.14 (11.10)
Pd(IMAA-NBz) ₂	7	90	Brown	189 ^a	49.82 (50.32)	4.66 (4.57)	9.72 (9.78)

^aDecomposition temperature.

합성한 Ni(II) 및 Pd(II) 착물들은 노란색 내지 갈색의 결정으로서 공기 중에서 안정하였으며, 물에는 거의 녹지 않으나 유기용매(chloroform, alcohol, acetonitrile 등)에는 상당히 녹았다.

Ni(II) 및 Pd(II) 착물의 구조. 본 실험에서 합성된 착물들의 종류, 색깔, 녹는점 및 원소분석치는 Table 1과 같다. 원소분석의 결과에 의하여 Ni(II) 및 Pd(II) 착물들에서 금속과 이민리간드가 1:2의 몰비로 결합하고 있음을 알 수 있다. 이들 착물들은 모두 반자기성의 사각평면구조를 가질 것으로 생각된다. Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH')와 alkylamine의 교환반응에 있어서 한 개의 이민리간드만이 alkylamine으로 치환되어 Ni(IMAA-NH)(IMAA-NR)이 생성되었고, Pd(IMAA-NH)₂와 alkylamine의 교환반응에 있어서 두 개의 이민리간드가 모두 alkylamine으로 치환되어 Pd(IMAA-NR)₂가 생성되었음을 알

수 있다.

이들 착물들의 전자흡수 스펙트럼의 중요한 흡수띠는 Table 2와 같다. 각 착물들은 242~258 nm와 303~309 nm에서 리간드의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이를 나타내는 강한 흡수띠를 나타내며 Ni(II) 착물들에서는 339~344 nm에서 금속과 리간드 사이에 전하이동에 의해 일어나는 강한 흡수띠를 나타내고 있다. 그러나 Pd(II) 착물들에서는 금속과 리간드 사이에 전하이동에 의해 일어나는 흡수띠를 확인할 수 없었다. 그리고 Ni(II) 착물들에서는 453~458 nm에서, Pd(II) 착물들에서는 414~426 nm에서 약한 띠가 나타나는데 그 세기와 위치로 보아 사각평면의 Ni(II) 및 Pd(II) 착물들의 $d-d$ 전이에 의한 것으로 추정된다¹⁷.

또한 이들 착물의 적외선흡수 스펙트럼의 중요한 띠는 Table 3과 같다. Ni(II) 착물에서 Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH')는 3,298 cm^{-1} 와 3,171 cm^{-1} 에서 두 개

Table 2. Electronic spectral data of Ni(II) and Pd(II) complexes (unit : nm)

Complexes	Absorption maximum (ϵ , $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)			
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NH')	457 (5.2×10^3)	339 (2.4×10^4)	303 (2.2×10^4)	244 (2.7×10^4)
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NMe)	453 (2.0×10^3)	339 (1.2×10^4)	307 (1.0×10^4)	243 (1.4×10^4)
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NEt)	458 (4.3×10^3)	341 (1.7×10^4)	308 (1.4×10^4)	243 (1.3×10^4)
Ni(IMAA-NH) (IMAA-Nn-Pr)	455 (2.9×10^3)	341 (1.3×10^4)	307 (1.1×10^4)	243 (1.3×10^4)
Ni(IMAA-NH) (IMAA-Nn-Bu)	453 (4.5×10^3)	341 (1.7×10^4)	308 (1.4×10^4)	242 (1.7×10^4)
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NBz)	457 (5.1×10^3)	344 (1.8×10^4)	309 (1.7×10^4)	244 (2.1×10^4)
Pd(IMAA-NH) ₂	417 (1.8×10^3)		304 (1.5×10^4)	255 (2.3×10^4)
Pd(IMAA-NMe) ₂	414 (2.5×10^3)		306 (1.4×10^4)	256 (3.7×10^4)
Pd(IMAA-NEt) ₂	415 (3.3×10^3)		305 (1.7×10^4)	256 (3.7×10^4)
Pd(IMAA-Nn-Pr) ₂	416 (3.5×10^3)		306 (1.7×10^4)	257 (3.8×10^4)
Pd(IMAA-Nn-Bu) ₂	416 (2.9×10^3)		306 (1.7×10^4)	258 (3.7×10^4)
Pd(IMAA-NBz) ₂	426 (3.3×10^3)		309 (1.8×10^4)	258 (3.9×10^4)

Table 3. Important IR bands of Ni(II) and Pd(II) complexes

Complexes	Assignment (unit : cm^{-1}) ^a				
	N-H	C=O	C=N	N-O	
				O-Coord	N-Coord
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NH')	3298m	1719s	1418s	1093s	1195s
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NMe)	3171w	1672s	1418s	1085s	1126m
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NEt)	3190w	1719s	1420s	1098s	1209s
Ni(IMAA-NH) (IMAA-Nn-Pr)	3179w	1721s	1425s	1096s	1204s
Ni(IMAA-NH) (IMAA-Nn-Bu)	3162w	1690s	1424s	1092s	1202a
Ni(IMAA-NH) (IMAA-NBz)	3162w	1715s	1420s	1096s	1209s
Pd(IMAA-NH) ₂	3190w	1713s	1421m		1194s
Pd(IMAA-NMe) ₂		1692s	1433m		1215s
Pd(IMAA-NEt) ₂		1705s	1431m		1217s
Pd(IMAA-Nn-Pr) ₂		1724s	1429m		1215s
Pd(IMAA-Nn-Bu) ₂		1730s	1429m		1203s
Pd(IMAA-NBz) ₂		1726s	1429m		1213s

^aw: weak, m: medium, s: strong.

의 N-H 신축진동에 의한 특성피크를 나타내었으며 금속이온에 결합되지 않는 두 개의 C=O기가 1,719 cm^{-1} 와 1,692 cm^{-1} 에서 강하게 나타난다. 반면에 Ni(IMAA-NH)(IMAA-NR) 착물에서는 3,190~3,162 cm^{-1} 에서 한 개의 N-H 신축진동띠 밖에 나타나지 않았다. 따라서 Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH')과 알킬아민과의 반응에서는 착물내의 두 개의 N-H 수소 중에서 한 개만이 알킬기로 치환되었음을 알 수 있다. 그리고 모든 Ni(II) 착물들은 1,200 cm^{-1} 근처에서 질소를 통해서 금속이온에 배위된 N-O 신축진동을 1,090 cm^{-1} 근처에서 산소를 통해서 금속이온에 배위된 N-O의 신축진동을 나타내고 있다. Pd(II) 착물에서, Pd(IMAA-NH)₂는 3,236 cm^{-1} 에서 한 개의 N-H 신축진동에 의한 특성피크를 나타내었지만 알킬기로 치환된 Pd(IMAA-NR)₂의 스펙트럼에서는 N-H의 신축진동에 의한 피크가 나타나지 않았다. 따라서 알킬아민과의 반응에서 두 개의 N-H의 수소 모두가 alkylamine에 의해 알킬기로 치환되었음을 알 수 있다. 그리고 모든 착물에서 금속이온에 결합되지 않는 C=O기의 신축진동띠가 1,701~1,726 cm^{-1} 근처에서 강하게 나타나고, 질소

를 통해서 금속에 배위된 한 개의 N-O 신축진동띠가 1,194~1,217 cm^{-1} 근처에서 강하게 나타났으며 이는 보고된 그것들과 유사하다¹⁸⁻²⁰.

이들 착물들의 ¹H 및 ¹³C-NMR 스펙트럼의 중요한 공명피크는 Table 4 및 5와 같다. Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH')의 ¹H 핵자기공명 스펙트럼(Fig. 2(a))을 보면 OCH₃가 3.79, 4.32 ppm에서, CH₃가 2.43, 2.46 ppm에서, N-H가 8.79, 7.60 ppm에서 각각 두 종류로 나타났다. 그리고 이 착물의 ¹³C-핵자기공명스펙트럼(Fig. 2(b))에서도 OCH₃가 51.49, 51.41 ppm에서, CH₃가 25.88, 14.12 ppm, C=O는 179.50, 164.79 ppm, C=N-O는 159.41, 153.74 ppm, C=N-H는 144.09, 144.05 ppm에서 각각 두 종류로 나타났다. 따라서 Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH') 착물에서는 결합 방법이 서로 다른 두 IMAA-NH 리간드가 존재함을 알 수 있다.

그리고 Ni(IMAA-NH)(IMAA-NR) 착물의 ¹H 및 ¹³C-NMR에서는 치환된 알킬기들이 한 종류로 나타났다. 예를 들어 Ni(IMAA-NH)(IMAA-NEt) 착물의 ¹H 핵자기공명 스펙트럼이(Fig. 3(a))에서 OCH₃가 3.82, 3.88 ppm에서, CH₃가 2.29, 2.48 ppm에서 두

Table 4. ¹H-NMR spectral data of Ni(II) and Pd(II) complexes

Complexes	Chemical shift (ppm) ^a						
	-OCH ₃	-N=CCH ₃	N-H	N-R			
Ni(IMAA-NH)	3.79s	2.43s	7.60s				
(IMAA-NH')	4.32s	2.46s	8.78s				
Ni(IMAA-NH)	3.82s	2.29s	9.98s	3.09s			
(IMAA-NMe)	3.88s	2.48s					
Ni(IMAA-NH)	3.82s	2.29s	9.99s	3.49q,	1.22t		
(IMAA-NEt)	3.88s	2.48s					
Ni(IMAA-NH)	3.82s	2.26s	9.99s	3.99t,	1.65m,	0.99t	
(IMAA-Nn-Pr)	3.88s	2.27s					
Ni(IMAA-NH)	3.82s	2.46s	9.01s	3.43t,	1.61m,	1.41m,	0.96t
(IMAA-Nn-Bu)	3.89s	2.27s					
Ni(IMAA-NH)	3.81s	2.25s	9.03s	4.71s,	7.22~7.42		
(IMAA-NBz)	3.86s	2.49s					
Pd(IMAA-NH) ₂	3.68s	2.32s	10.00s				
Pd(IMAA-NMe) ₂	3.82s	2.20s		3.34s			
Pd(IMAA-NEt) ₂	3.86s	2.24s		1.12t,	3.81q		
Pd(IMAA-Nn-Pr) ₂	3.84s	2.23s		1.02t,	1.51m,	3.74t	
Pd(IMAA-Nn-Bu) ₂	3.82s	2.23s		0.96t,	1.45m,	3.78t	
Pd(IMAA-NBz) ₂	3.77s	2.17s		5.19s,	7.20~7.30		

^as: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet.

Table 5. ^{13}C -NMR spectral data of Ni(II) and Pd(II) complexes

Complexes	Chemical shift (ppm) ^a						
	-OCH ₃	C=O	C=N-O	C=N-R	N=CCH ₃	N-R	
Ni(IMAA-NH)	51.49	179.50	159.41	144.09	25.88		
(IMAA-NH')	51.41	164.79	153.74	144.05	14.12		
Ni(IMAA-NH)	51.84	173.73	156.43	145.05	25.82	34.15	
(IMAA-NMe)	52.43	164.72	153.53		16.76		
Ni(IMAA-NH)	51.76	172.08	160.29	145.15	25.82	41.41	14.99
(IMAA-NEt)	52.36	164.64	153.42	144.28	15.92		
Ni(IMAA-NH)	52.39	172.04	159.99	145.52	25.72	48.33	23.46
(IMAA-Nn-Pr)	51.77	164.32	153.11	144.76	16.18	11.46	
Ni(IMAA-NH)	52.45	171.65	160.06	145.58	25.76	46.74	32.41
(IMAA-Nn-Bu)	51.84	164.36	153.11	144.84	16.27	20.36	13.89
Ni(IMAA-NH)	52.45	175.07	160.26	145.35	25.76	49.28	137.30
(IMAA-NBz)	51.89	164.66	153.65	144.37	16.27	137.40	129.63
						127.24	
Pd(IMAA-NH) ₂	50.79	178.73	159.50	148.15	20.92		
Pd(IMAA-NMe) ₂	50.01	173.86	162.06	148.51	16.99	35.94	
Pd(IMAA-NEt) ₂	52.15	172.00	162.34	148.89	15.93	14.89	42.30
Pd(IMAA-Nn-Pr) ₂	52.16	171.89	162.44	148.89	16.17	11.31	23.44
						49.01	
Pd(IMAA-Nn-Bu) ₂	52.11	171.71	162.44	148.82	16.12	13.92	20.17
						32.28	47.27
Pd(IMAA-NBz) ₂	52.10	175.56	161.96	148.85	17.34	46.68	138.04
						128.59	127.06
						126.85	

^as: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet.

종류로 나타났으며, N-H가 9.99 ppm에서, 아민교환 반응에 의해 치환된 에틸기는 3.49, 1.22 ppm에서 한 종류로 나타났다. 그리고 이 착물의 ^{13}C 핵자기 공명 스펙트럼(Fig. 3(b))에서는 OCH₃가 51.76, 52.36 ppm에서, CH₃가 25.82, 15.92 ppm, C=O는 172.08, 164.64 ppm, C=N-O는 160.29, 153.42 ppm, C=N-H는 145.15, 144.28 ppm에서 각각 두 종류로 나타났으며, 치환된 에틸기는 44.41, 14.99 ppm에서 한 종류로 나타났다.

그러나 Pd(IMAA-NH)₂의 ^1H 핵자기공명 스펙트럼(Fig. 4(a))을 보면 OCH₃가 3.68 ppm에서 한 종류로, CH₃가 2.32 ppm에서 한 종류로 나타났고, N-H의 양성자도 10.00 ppm에서 한 종류로 나타났다. 그리고 이 착물의 ^{13}C 핵자기공명 스펙트럼(Fig. 4(b))에서는 OCH₃가 50.79 ppm에서, CH₃는 20.92 ppm, C=O는 178.73 ppm, C=N-O는 159.34 ppm, C=N-

H는 148.15 ppm에서 모두 한 종류로 나타났다. Alkyl기로 치환된 Pd(II) 착물들 중 ethyl기로 치환된 Pd(II), Pd(IMAA-NEt)₂ 착물에서의 ^1H 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼(Fig. 5(a)) 및 (Fig. 5(b)) 역시 Pd(IMAA-NH)₂에서 나타난 것과 같이 모든 공명피크들이 한 종류로 나타났다. 그러므로 이들 착물들의 구조도 Pd(IMAA-NH)₂와 마찬가지로 대칭적인 구조를 가질 것으로 추정된다. 이러한 결과는 적외선 흡수 스펙트럼의 결과와도 잘 일치하고 있다.

이러한 분광학적 결과들을 요약하면 Ni(IMAA-NH)(IMAA-NH') 및 Ni(IMAA-NH)(IMAA-NR)(R=CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, 또는 CH₂C₆H₅) 착물들에서, IMAA-NH 이민리간드는 N-O의 산소원자를 통해서 금속에 배위하며 IMAA-NH' 및 IMAA-NR 이민리간드는 N-O의 질소원자를 통해서 배위함으로써 5원-6원 고리의 비대칭구조를 가진다는 것을

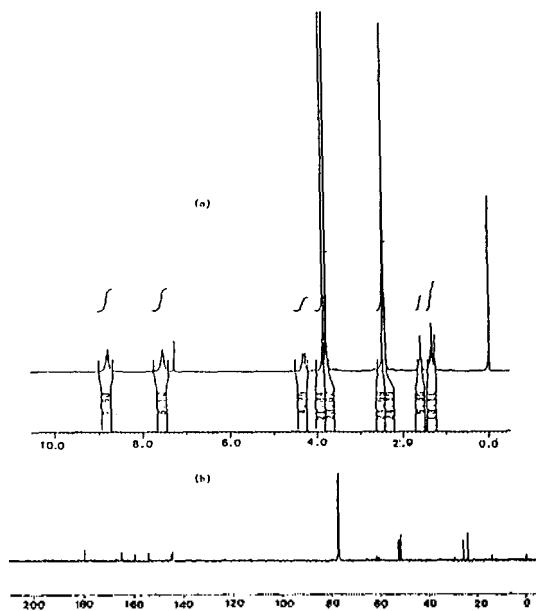


Fig. 2. (a) ^1H and (b) ^{13}C -NMR spectra of $\text{Ni}(\text{IMAA-NH})(\text{IMAA-NH}')$ (solvent : CDCl_3).

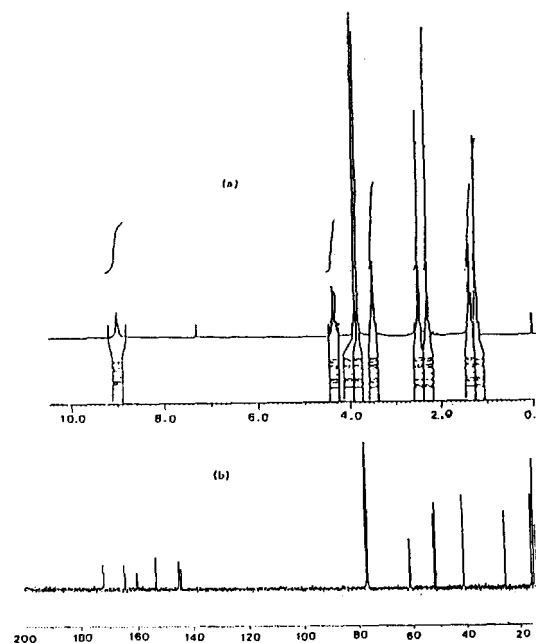


Fig. 3. (a) ^1H and (b) ^{13}C -NMR spectra of $\text{Ni}(\text{IMAA-NH})(\text{IMAA-NEt})$ (solvent : CDCl_3).

확인하였다. 그리고 $\text{Pd}(\text{IMAA-NH})_2$ 및 $\text{Pd}(\text{IMAA-NR})_2$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$, 또는 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)

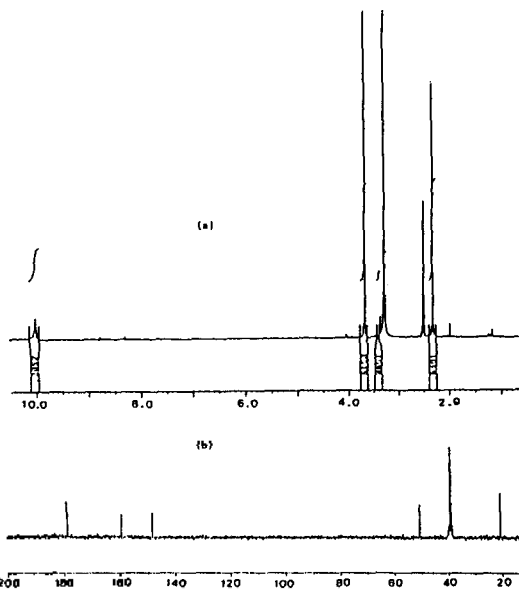


Fig. 4. (a) ^1H and (b) ^{13}C -NMR spectra of $\text{Pd}(\text{IMAA-NH})_2$ (solvent : $\text{DMSO-}d_6$).

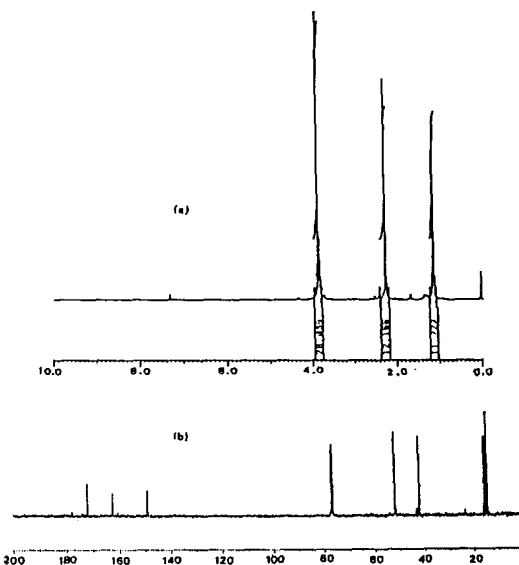


Fig. 5. (a) ^1H and (b) ^{13}C -NMR spectra of $\text{Pd}(\text{IMAA-NEt})_2$ (solvent : CDCl_3).

착물들에서 두 개의 IMAA-NH 및 IMAA-NR 이던 리간드는 모두 N-O의 질소원자를 통해서 금속에 배워진 대칭적인 5원-5원 고리를 가진 것을 확인하였다. 착물에서의 구조적 차이는 다음과 같이 설명할

Table 6. Hammett σ -value of various substituent group²²⁻²⁴

Substituent group	σ_1	σ_R
CH ₃	-0.04	-0.13
C ₆ H ₅	0.10	-0.11
OCH ₃	0.27	-0.42
OC ₂ H ₅	0.17	-0.51

수 있다. 즉, Pd(IMAA-NH)₂의 구조는 이미 보고된 Pd(IEAA-NH)₂의 구조와 같이 전자 끌어당김효과(inductive effect)에 의해 5원-5원 구조가 더 안정한 것으로 추정된다. 이러한 구조는 전자 끌어당김효과가 적은 Pd(IAA-NH)₂ 및 Pd(IBA-NH)₂의 5원-6원 구조와 차이가 있다. Table 6에서와 같이 R'의 전자 끌어당김효과(σ_1)가 보다 큰 OCH₃ 및 OC₂H₅가 치환된 H-IMAA-NH 및 H-IEAA-NH 리간드의 Pd(II) 착물에서는 Fig. 6(b)의 공명구조가 더 큰 기여를 하기 때문에 N-O의 질소에 금속이 배위될 것으로 기대된다. 그러나 이에 비해 R'의 전자 끌어당김효과(σ_1)가 적은 CH₃ 및 C₆H₅가 치환된 H-IAA-NH 및 H-IBA-NH의 Pd(II) 착물에서는 Fig. 6(a)의 공명구조가 더 큰 기여를 하게 되어 N-O의 산소와 금속이 배위될 것으로 기대한다. 그러나 Table 6에서와 같이 R'의 공명효과(σ_R)와 착물의 구조와의 상관관계는 찾을 수 없었다.

그리고 니켈 및 팔라듐 착물에서의 구조적 차이는 니켈과 팔라듐 금속이온 크기 차이에서 오는 리간드 사이의 입체장애 효과로 설명할 수 있다. 즉, 이온 크기가 큰 팔라듐 착물에서는 양쪽 두 리간드 사이의 입체장애 효과를 줄일 수 있으므로 5원-5원의 대칭 구조가 가능하지만 팔라듐보다 이온크기가 작은 니켈 착물에서는 치환된 알킬기와 시스위치의 N-O 사이의 입체효과가 보다 크게 작용하므로 입체장애가 적은 5원-6원 고리의 구조가 보다 안정하기 때문으로 추정된다. 또한 니켈 착물의 아민교환반응에서 입체 장애효과 때문에 한쪽의 아민만이 알킬기로 교환되었으나, 팔라듐 착물에서는 양쪽의 아민이 모두 알킬기로 교환되었다.

결론적으로 본 연구를 통해 리간드에서의 치환체의 inductive 효과 및 금속이온의 크기가 이들 α -isonitroso- β -diketone imine의 Ni(II) 및 Pd(II) 착물의

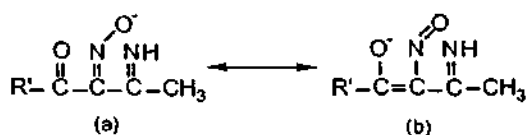


Fig. 6. Possible two resonance forms of α -isonitroso- β -diketone imine ligand.

구조에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 또한 착물에서의 수소결합 등도 영향을 미칠 수 있을 것으로 기대된다.

인용문헌

1. A. Chakravorty, *Cood. Chem. Rev.*, **13**, 1 (1974).
2. M. J. Lacey, C. G. Macdonald, J. S. Shannon, and P. J. Collin, *Aust. J. Chem.*, **23**, 2279 (1970).
3. K. S. Bose, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3593 (1972).
4. R. R. Iyengar, K. S. Bose, and C. C. Patel, *Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 120 (1973).
5. M.-H. Lee, D.-S. Oh, and K.-W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 19 (1975).
6. M.-H. Lee, D.-S. Oh, and S.-H. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 121 (1988).
7. Y.-S. Jun, M.-H. Lee, I.-W. Kim and S.-H. Kim, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 368 (1991).
8. M. J. Lacey and C. G. Macdonald, J. F. McCoonnel, and J. S. Shannon, *Chem. Commun.*, 1206 (1971).
9. K. S. Bose, B. C. Sharma, and C. C. Patel, *Inorg. Chem.*, **12**, 120 (1973).
10. D. A. White, *J. Chem. Soc., (A)*, 223 (1971).
11. M.-H. Lee, D.-S. Oh, and K.-W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 19 (1975).
12. T.-S. O, M.-H. Lee, S.-H. Kim, J.-H. Park, and H.-W. Lee, *ibid.*, **26**, 31 (1982).
13. T. W. J. Talor and E. K. Ewbank, *J. Chem. Soc.*, 2818 (1926).
14. C. Djordjevic, J. Lewis, and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 4478 (1962).
15. K. G. Das, D. N. Sen, and N. Thankarajan, *Tetrahedron Lett.*, 869 (1968).
16. A. V. Ablov and V. N. Zubarov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **13**, 1563 (1968).
17. W. Manch and W. C. Fernelius, *J. Chem. Educ.*, **38**, 192 (1961).

18. R. A. Krause, N. B. Colthyp, and D. H. Busch, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2261 (1961).
19. R. Adams, *Org. Reac.*, **7**, 353 (1960).
20. J. Fabian, M. Legrand, and P. Porier, *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 1449 (1956).
21. G.-Y. Choi, M.-H. Lee, and I.-W. Kim, unpublished work.
22. D. H. Macdaniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 421 (1958).
23. J. Hine, "Physical Organic Chemistry", 2nd Ed., pp. 87, McGraw-Hill, New York 1962.
24. F. A. Carey and R. J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry", 2nd Ed., pp. 183, Plenum 1984.