

## Aminophosphine류 리간드가 배워된 Ni(II) 착물, Ni(L)X<sub>2</sub> 및 [Ni(L)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (L=L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>; X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)의 합성과 성질

丁孟浚 · 朴相圭 · 鄭珉豪<sup>†</sup> · 金奉坤<sup>‡</sup> · 都命基<sup>\*</sup>

영남대학교 이과대학 화학과

<sup>†</sup> 구미전문대학 섬유학과

<sup>‡</sup> 경상대학교 사범대학 화학교육과

(1993. 10. 15 접수)

## Synthesis and Characterization of Ni(II) Complexes with Aminophosphine, Ni(L)X<sub>2</sub> and [Ni(L)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (L=L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>; X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)

Maeng-Jun Jung, Sang-Kyu Park, Min-Ho Jung<sup>†</sup>, Bong-Gon Kim<sup>‡</sup>, and Myung-Ki Doh<sup>\*</sup>

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

<sup>†</sup> Department of Textile, Kumi Junior College, Kumi 730-170, Korea

<sup>‡</sup> Department of Chemical Education, Gyeongsang National University,

Chinju 660-300, Korea

(Received October 15, 1993)

**요 약.** 1,2-bis{(diphenylphosphino)amino}propane(L<sub>1</sub>), 1,2-bis{(diphenylphosphino)amino}ethane(L<sub>2</sub>)  
이 배워된 니켈(II)착물, [Ni(L)X<sub>2</sub>] 및 [Ni(L)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>(L=L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>; X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)을 합성하고 분광학적 성질을  
조사하였다. X=Cl<sup>-</sup> 또는 Br<sup>-</sup>인 경우에는 사각평면형 착물의 특성을 보였고, I<sup>-</sup>는 사면체형 착물의 특성을  
나타내었다. 합성된 [Ni(L)X<sub>2</sub>] 착물은 극성을 가진 유기용매(EtOH, DMSO, THF 및 DMF)를 반응시켰을  
때 용매의 주개 수(donor number)값에 따라 가용매분해반응이 진행됨을 전자흡수스펙트럼으로 확인하였  
다.

**ABSTRACT.** Several new nickel(II) complexes, [Ni(L)X<sub>2</sub>] and [Ni(L)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (L=L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>; X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>,  
I<sup>-</sup>) have been synthesized by reacting NiX<sub>2</sub> or NiX<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O with aminophosphines(L) wherein L is 1,2-bis  
{(diphenylphosphino)amino}propane(L<sub>1</sub>) or 1,2-bis{(diphenylphosphino)amino}ethane(L<sub>2</sub>). These comple-  
xes are characterized by the optical spectroscopic methods (UV/Vis, CD, IR, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>31</sup>P-NMR)  
together with conductometer and elemental analysis. The complex with I<sup>-</sup> is tetrahedral, where the  
complexes with Cl<sup>-</sup> or Br<sup>-</sup> are square planar. The complexes, [Ni(L)X<sub>2</sub>](X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) become tetrahedral  
as they react with methyl iodide. The Ni(L)X<sub>2</sub> complexes underwent solvolysis with a various organic  
solvents such as EtOH, DMSO, THF and DMF.

### 서 론

Phosphine류는 10족 원소들(Ni, Pd, Pt)과 같이  
낮은 산화상태를 가진 전이금속과 쉽게 착물을 형  
성한다. 이러한 착물은 phosphine류의 입체적, 전자  
적 특성을 가지고 있어 유기합성반응에서 올레핀의  
산화반응<sup>1</sup>, 탄화수소 고리화반응<sup>2</sup>, 수소화첨가반응<sup>3</sup>

및 카르보닐화반응<sup>4</sup>에서 균일촉매로서 잘 알려져  
있다.

포스핀류가 배워된 착물의 촉매작용에 대한 연구  
로서 Yamamoto 등<sup>5</sup>은 팔라듐-포스핀계 착물에 3-  
butenoic acid를 반응시킨 후 카르보닐화 반응에  
의해 glutaric anhydride, 3-methyl succinic anhyd-

ride 및 methacrylic acid가 생성됨을 발표하였고, 니켈-포스핀계 착물로서  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  (COD = cyclooctadiene)에 tricyclohexylphosphine과 methacrylamide를 반응시키면 금속함유 고리화합물인,  $[\text{PCy}_3 \text{NiCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONH}]$ 이 얻어지며 카르보닐화반응에 따라 디카르복실산 유도체의 산 아마이드  $[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHCOCH}_2]$ 를 얻은 바 있으며<sup>6</sup>,  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ 을 촉매로 하여 trialkylphosphine과 3-butenoic acid를 반응시키면 금속함유고리화합물인 cyclic ester 형태로  $(\text{PR}_3)_n\text{NiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$  (6원 고리)와  $(\text{PR}_3)_n\text{NiCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}$  (5원 고리) 착물을 확인하였으며, 여기에 카르보닐화 반응을 시키면, 촉매작용은 하지 않고 glutaric anhydride와 3-methyl succinic anhydride가 정량적으로 얻어지는 것으로 밝혀졌다<sup>7</sup>. 또한  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{X}_2]$ 은 1-pentene<sup>8</sup>, 1-butene<sup>9</sup>, methyl linoleate<sup>10</sup>의 수소화 첨가반응에서 촉매로 사용되기도 하였다.

디포스핀류가 배워된 착물에 관한 연구로서 여러 가지 종류의 디포스핀류가 배워된 팔라듐, 니켈 착물을 합성하고 구조 및 안정성을 밝힌 바 있으며<sup>11</sup>, diphenylphosphinomethane(dppm)을 니켈( $\text{NiX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )에 반응시켰을 때 얻어진  $[\text{Ni}(\text{dppm})_2]^{2+}$  및  $[\text{Ni}(\text{dppm})_2\text{X}]^+$  등의 분광학적 특성 및 X-선 결정 구조 해석으로 착물의 구조를 밝힌 바 있다<sup>12</sup>. 또한 Jarret 등<sup>13</sup>은  $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{X}_2]$  (dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )에 dppe를 첨가하면 bis-킬레이트 착물로서  $[\text{Ni}(\text{dppe})_2]\text{X}_2$ 가 형성된다는 사실을 NMR 스펙트럼으로 조사하였다. Kumada 등<sup>14</sup>은  $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{X}_2]$  착물을 촉매로 사용하여 Grignard reagent와 aryl alkenyl halide의 탄소-탄소 짝지음 반응에 대하여 연구한 바 있으며, 아울러 1,2-bis(diphenylphosphino)propane(dppp) 리간드가 배워된 니켈(II) 착물을 촉매로 하여 유기 합성에서 다양한 탄소-탄소 짝지음 반응에 대하여서도 조사한 바 있다<sup>15</sup>. 또한 광학활성의 디포스핀류 [S,S-chiraphos] 리간드가 배워된 니켈(II)<sup>16</sup> 착물을 이용하여 3-butenoic acid의 카르보닐화반응 메커니즘을 규명하기도 하였다.

이러한 디포스핀류 리간드가 배워된 착물은 치환기 뿐만 아니라 킬레이트 고리의 수에 따라서 구조 및 반응성이 크게 달라진다는 사실<sup>17</sup>에 따라 전보<sup>18</sup>

에서는 7원 킬레이트 고리가 가능한 리간드로서 중심 골격을 디아민으로 바꾼 아미노포스핀류 리간드, *trans*-1,2-bis[(diphenylphosphino)amino]cyclohexane( $L_6$ ) 등을 포함하는  $[\text{Pd}(L_6)\text{X}_2]$  (X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ )을 합성하여 아미노포스핀과 팔라듐(II) 이온간의 결합특성을 분광학적 자료에 따라 조사한 바 있었고, 아울러 6원 킬레이트 고리가 가능한 [(N,N-dialkyl-N'-diphenylphosphino)amino]ethane( $L_6$ ) 등이 배워된 팔라듐(II) 착물<sup>19</sup>,  $[\text{Pd}(L_6)\text{X}_2]$ 도 합성하여 구조와 분광학적 특성을 조사한 바 있었다.

본 연구에서는 7원 고리가 가능한 아미노포스핀류 ( $L = L_1, L_2$ )와 니켈(II)의 반응성을 조사하기 위하여  $\text{NiX}_2$  및  $\text{NiX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에 반응시켜 새로운 니켈(II) 착물,  $[\text{Ni}(L)\text{X}_2]$ 와  $[\text{Ni}(L)_2]\text{Cl}_2$  ( $L = L_1, L_2$ , X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )를 합성하고, 이들의 분광학적 특성 및 용매화 반응을 속도론적으로 조사하였다.

## 실 험

### 측 정

NMR은 Bruker ARX 300 MHz로써 측정하였고, <sup>1</sup>H-NMR 측정에서 기준물질은 TMS로 하고 <sup>31</sup>P-NMR 측정에서 외부 기준물질은 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 로 하였다. 적외선 스펙트럼은 Mattson POLARIS FT-IR 분광광도계를 이용하여  $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  범위에서는 KBr Disc로 측정하였으며,  $600 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$  범위에서는 Nujol을 사용한 CsI 원판을 이용하였다. 전자 흡수 스펙트럼은 Hitachi 320 UV/Vis spectrophotometer로써, CD 스펙트럼은 JASCO J-500C Automatic Spectropolarimeter를 이용하여  $\text{CHCl}_3$  용액 중에서 측정하였다. GC-mass는 Hewlett Packard 5890(GC), 5971(mass)로써 측정하였고, 전도도 측정은 Metrohm 660 Conductometer로써 용매를  $\text{CHCl}_3$ 로 하고  $25^\circ\text{C}$ ,  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 에서 측정하였으며, 원소분석은 Perkin-Elmer Model 240로써 분석하였다. 착물의 자기화율 측정은 NMR 방법에 의해서  $25^\circ\text{C}$ ,  $2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 에서 용매를  $\text{CHCl}_3$ 로 하고 불활성 참고물질은 *t*-BuOH를 사용하여 *t*-BuOH의 methyl proton의 화학적 이동값의 변화로서 얻었다. 가용매 분해반응 속도는 UV/Vis spectrophotometer 방법으로  $25^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CHCl}_3$ 의 주개 수(donor number)를

달리하는 유기혼합용매로 측정하여 유사 1차 속도 식으로 결정하였다.

### 합성

모든 실험은 정제된 질소기류하에서 Schlenk Technique<sup>20</sup>으로 진행하였으며, 사용한 용매는 정제된 질소기류 중에서 일반적인 방법<sup>21</sup>으로 정제하여 사용하였다.

**1,2-bis[(diphenylphosphino)amino]propane(L<sub>1</sub>)의 합성.** 리간드의 합성은 전보<sup>18</sup>와 같이 합성하였고, L<sub>1</sub>의 수득률은 68%였으며, 순도는 IR, NMR 및 GC-mass로써 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS); 1.1 ppm(d, CH<sub>3</sub>), 2.7~3.5 ppm(m, CH와 CH<sub>2</sub>)와, 7.5 ppm(s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**1,2-bis[(diphenylphosphino)amino]ethane(L<sub>2</sub>).** L<sub>1</sub>과 유사한 방법으로 합성하였고, 수득률은 67%였으며, 그 순도는 IR 및 NMR로써 확인하였다. <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS); 2.7~3.5 ppm(m, CH<sub>2</sub>), 7.2~7.5 ppm(s, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**[Ni(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>]의 합성.** NiCl<sub>2</sub>(3×10<sup>-3</sup> mol) 무수물을 CHCl<sub>3</sub>(40 ml)에 분산시켜 45°C를 유지하여 교반하면서 소량의 CHCl<sub>3</sub>에 L<sub>1</sub>(3×10<sup>-3</sup> mol)을 녹인 용액을 서서히 첨가하였다. 30분 정도 교반시킨 다음 여과하고, 여액에 에테르를 가하여 황갈색의 결정을 얻었고, 클로로포름과 에테르로써 정제하였다. 수득율 68%, 분석치: C, 56.83; H, 6.19; N, 5.38%. 이론치(C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>): C, 56.68; H, 4.94; N, 4.90%.

**[Ni(L<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]의 합성.** Ni(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>와 같은 방법으로 합성하여 황갈색의 결정을 얻었다. 수득율 67%, 분석치: C, 50.67; H, 5.53; N, 4.93%. 계산치(C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub>): C, 50.95; H, 4.71; N, 5.02%.

**[Ni(L<sub>1</sub>)Br<sub>2</sub>]의 합성.** NiBr<sub>2</sub>(3×10<sup>-3</sup> mol)을 사용하여 Ni(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>와 같은 방법으로 합성하여 적갈색의 결정을 얻었다. 수득율 64%, 분석치: C, 50.36; H, 6.02; N, 4.88%. 계산치(C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>): C, 49.06; H, 4.28; N, 4.24%.

**[Ni(L<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>]의 합성.** NiBr<sub>2</sub>(3×10<sup>-3</sup> mol)을 사용하여 Ni(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>와 같은 방법으로 합성하고 적갈색의 결정을 얻었다. 수득률 65%, 분석치: C, 49.04; H, 6.10; N, 4.57%. 계산치(C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>): C, 48.26; H, 4.06; N, 4.33%.

**[Ni(L<sub>1</sub>)I<sub>2</sub>]의 합성.** A: NiI<sub>2</sub>(3×10<sup>-3</sup> mol)을 사용하여 Ni(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>와 같은 방법으로 합성하고 연한 적색의 결정을 얻었다. 수득율 32%, 분석치: C, 43.51; H, 5.03; N, 3.90%. 계산치(C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NiI<sub>2</sub>): C, 42.95; H, 3.75; N, 3.71%.

B: Ni(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>(3×10<sup>-3</sup> mol)을 사용하여 CHCl<sub>3</sub>(40 ml)에 녹이고 25°C를 유지하여 교반하면서 소량의 CHCl<sub>3</sub>에 MeI(3×10<sup>-2</sup> mol)을 녹인 용액을 서서히 첨가하였다. 30분 정도 교반시킨 후 여과하고, 여액에 에테르를 가하여 연한 적색 결정을 얻었다. 생성된 착물을 여과하고 클로로포름과 에테르로써 정제하였다. 수득률 86%

**[Ni(L<sub>2</sub>)I<sub>2</sub>]의 합성.** A: NiI<sub>2</sub>(3×10<sup>-3</sup> mol)을 사용하여 Ni(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>와 같은 방법으로 합성하고 연한 적색의 결정을 얻었다. 수득율 30%, 분석치: C, 42.81; H, 4.83; N, 3.84%. 계산치(C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>NiI<sub>2</sub>): C, 42.14; H, 3.54; N, 3.78%.

B: Ni(L<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>(3×10<sup>-3</sup> mol)을 사용하여 Ni(L<sub>1</sub>)I<sub>2</sub>의 B와 같은 방법으로 합성하고 연한 적색의 결정을 얻었다. 수득율 84%.

**[Ni(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>]의 합성.** NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(3×10<sup>-3</sup> mol) 에탄올 용액하에서 L<sub>1</sub>(0.006 mol)를 반응시키면 용액의 색깔이 녹색에서 적자색으로 된다. 1시간 이상 계속하여 교반시키면 용액이 점점 더 붉은색으로 변하면서 곧 황색이 된다. 이때 여과하고 여액에 에테르를 가하여 연한 황색의 착물을 얻었다. 생성된 착물을 에테르로서 세척한 후 클로로포름과 에테르로써 정제하였다. 수득율 64%.

**[Ni(L<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]의 합성.** NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(3×10<sup>-3</sup> mol)을 사용하여 Ni(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>와 같은 방법으로 합성하였다. 수득율은 60%.

### 결과 및 고찰

**합성 및 분광학적 성질.** 7원 킬레이트고리를 형성하는 aminophosphine(Ph<sub>2</sub>PNHCH(R)CH<sub>2</sub>NHPPPh<sub>2</sub>, R=CH<sub>3</sub>, H) 리간드, L(L=L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>)는 전보<sup>18</sup>와 같이 합성하여 분광학적 자료 및 GC-mass(m<sup>+</sup>/z; L<sub>1</sub>=442, L<sub>2</sub>=428)로써 확인하였다. 확인된 리간드와 무수 NiX<sub>2</sub>(X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)을 당량비로 반응시켜 니켈(II) 착물, [Ni(L)X<sub>2</sub>]을 합성하였다. 합성한 착물의

Table 1. Selected IR absorption bands, colors and conductivities of Nickel(II) complexes (cm<sup>-1</sup>)

Complex	$\nu_{P-N}$	$\nu_{C-N}$	$\nu_{M-X}$	Color	Conductivity ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ ) <sup>a</sup>
L <sub>1</sub>	1183	1123		Pale yellow	
NiL <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub>	1125	1108	329, 340	Reddish yellow	0
NiL <sub>1</sub> Br <sub>2</sub>	1126	1107	265, 291	Conc-reddish yellow	0
NiL <sub>1</sub> I <sub>2</sub>	1126	1106	237, 250	Pale-red	0
L <sub>2</sub>	1180	1120		Pale yellow	
NiL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1123	1104	324, 336	Reddish yellow	0
NiL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	1125	1103	267, 290	Conc-reddish yellow	0
NiL <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	1125	1104	237, 252	Pale-red	0
[Ni(L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	1126	1106		Yellow	276.9
[Ni(L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	1125	1104		Yellow	269.5
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O				Green	284.2

<sup>a</sup>25°C, 1.0×10<sup>-3</sup> M.

원소분석치는 이론값과 잘 일치하였으며, 이들의 물리적 성질과 분광학적 자료는 Table 1에 나타내었다.

[Ni(L<sub>1</sub>)Cl<sub>2</sub>]에서  $\nu_{P-N}$ (1125 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{C-N}$ (1108 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{Ni-Cl}$ (329, 340 cm<sup>-1</sup>, s)가 얻어졌으며, [Ni(L<sub>1</sub>)Br<sub>2</sub>]에서는  $\nu_{P-N}$ (1126 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{C-N}$ (1107 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{Ni-Br}$ (265, 291 cm<sup>-1</sup>, s)이 나타났고, [Ni(L<sub>1</sub>)I<sub>2</sub>]에서는  $\nu_{P-N}$ (1126 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{C-N}$ (1106 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{Ni-I}$ (237, 250 cm<sup>-1</sup>, s)이 나타났다. 또한 [Ni(L<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>]에서도  $\nu_{P-N}$ (1123 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{C-N}$ (1104 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{Ni-Cl}$ (324, 336 cm<sup>-1</sup>, s)이 나타났으며, [Ni(L<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub>]는  $\nu_{P-N}$ (1125 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{C-N}$ (1103 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{Ni-Br}$ (267, 290 cm<sup>-1</sup>, s)가 나타났고, [Ni(L<sub>2</sub>)I<sub>2</sub>]에서는  $\nu_{P-N}$ (1125 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{C-N}$ (1104 cm<sup>-1</sup>, s),  $\nu_{Ni-I}$ (237, 252 cm<sup>-1</sup>, s)이 나타났다. 유리된 리간드가 금속에 배워되므로서  $\nu_{P-N}$ 은 58 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{C-N}$ 은 15 cm<sup>-1</sup> 정도 낮은 진동수로 이동된 것으로 생각된다.

얻어진 착물의 UV/Vis 및 CD 스펙트럼은 Fig. 1에 나타내었다. Ni(L)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>에서 한자리 리간드(X)에 따른 제 1흡수띠는 Cl<sup>-</sup>; 464 nm(log $\epsilon$ =2.92), Br<sup>-</sup>; 472 nm(log $\epsilon$ =3.21) 및 I<sup>-</sup>; 520 nm(log $\epsilon$ =3.27)로서 제 1흡수띠는 Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>I<sup>-</sup> 순으로 일반적인 분광화학 계열<sup>23</sup>과 잘 일치하였다. 또한 CD 스펙트럼은 d-d transition 영역에서 한자리 리간드(X)에 따른 흡수띠가 Cl<sup>-</sup>인 경우에 480 nm( $\Delta\epsilon = -2.527 \times 10^{-1}$ ), 345 nm( $\Delta\epsilon = +4.925 \times 10^{-1}$ )에서, Br<sup>-</sup>는 515 nm( $\Delta\epsilon = -1.895 \times 10^{-1}$ ), 346 nm( $\Delta\epsilon = +4.245 \times 10^{-1}$ )에서

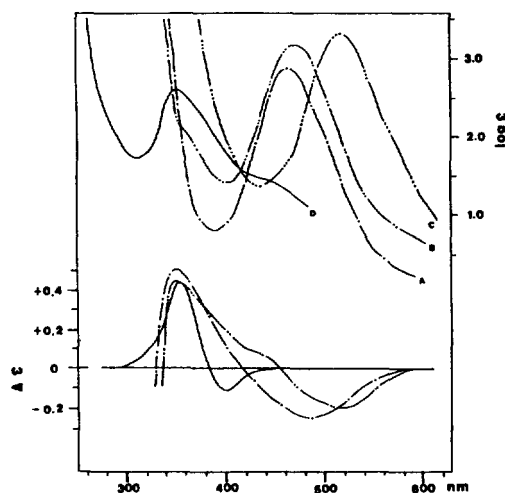


Fig. 1. Electronic absorption and CD spectra of Nickel(II) complexes in CHCl<sub>3</sub>. A: NiL<sub>1</sub>Cl<sub>2</sub>, B: NiL<sub>1</sub>Br<sub>2</sub>, C: NiL<sub>1</sub>I<sub>2</sub>, D: Pd(lpn)Cl<sub>2</sub><sup>22</sup>.

나타내었다.

합성된 착물의 자기적 성질은 *t*-BuOH을 외부 기준물질로 하여 착물의 자기적 성질에 따른 *t*-BuOH의 피크의 변화로써 추정하였다<sup>24</sup>. Cl<sup>-</sup> 또는 Br<sup>-</sup>가 배워된 착물은 참고물질의 methyl proton의 이동이 없었으나, [Ni(L<sub>1</sub>)I<sub>2</sub>] 착물은 높은 장으로 32.5 Hz 이동되었으며 자기모멘트값( $\mu$ )은 3.56 BM이 얻어지는 것으로 보아 사면체형임을 추정할 수 있었다.

<sup>31</sup>P-NMR에서 유리된 리간드(L<sub>2</sub>)는 63.7 ppm에서 나타났으나, Cl<sup>-</sup>이 배워된 착물에서는 42.9 ppm,

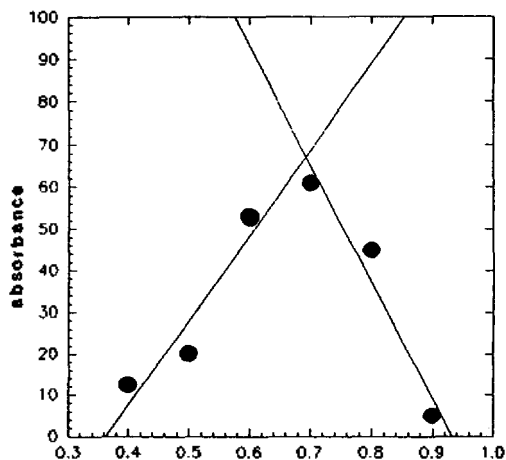


Fig. 2. Plot of absorbance vs.  $C_L/(C_M + C_L)$  for  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $L_1$  in ethanol ( $C_M = C_L = 1.15 \times 10^{-2} \text{ M}$ ).

$\text{Br}^-$ 인 경우는 55.0 ppm,  $\text{I}^-$ 인 경우는 63.9 ppm에서 나타났다. 따라서 리간드가 배워된 니켈(II) 착물에서는 보다 낮은 장으로 이동되었으며, 할로젠원자의 종류에 따라 피크의 이동 정도가 다르게 나타났다. 이러한 현상은  $\text{Cl}^-$  또는  $\text{Br}^-$ 가 배워된 착물에서는 리간드가 금속에 사각평면형으로 배워하므로써 낮은 장으로 이동되었으나  $\text{I}^-$ 가 배워된 착물은 사각평면형에서 일그러져 구조적 변화가 일어났기 때문에  $\pi$ -역결합 효과가 약화된 것으로 생각된다.

에탄올 용액에서  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 리간드( $L_1$ )를 반응시키면 무수물과는 달리 용액의 색깔이 자주색으로 변화하다가 곧 노란색으로 바뀐다. 이것을 충분히 반응시킨 후 황색의 착물을 얻었다. 이때의 반응과정에서 자주색을 보일 때 반응을 중지시켜 전자흡수 스펙트럼을 측정하면 무수니켈에서 얻은 착물과 같은 464 nm에서 최대흡수파장이 나타났으며, 황색 착물에서는 425 nm( $\log \epsilon = 2.52$ )에서 나타났다. 이와 같은 변화에 대하여 화학적 조성비를 Job's method<sup>25</sup>로서 조사하였다. Fig. 2에서와 같이 금속과 리간드의 비가 1:2인 것으로 보아 착물은  $[\text{Ni}(L_1)_2\text{Cl}]\text{Cl}$  혹은  $[\text{Ni}(L_1)_2]\text{Cl}_2$ 형 착물로 생각할 수 있다. 이것은 유사한 리간드,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2(\text{dppe})$ 를 사용하여 합성한  $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{X}_2](\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-)$  착물에 리간드(dppe)를 첨가하여 bis형 착물을 얻었다는 자료<sup>13,26</sup>와 동일한 현상임을 확인할 수 있었다.

합성된  $\text{Ni}(L_1)\text{Cl}_2$  착물에 과량의 리간드를 첨가하

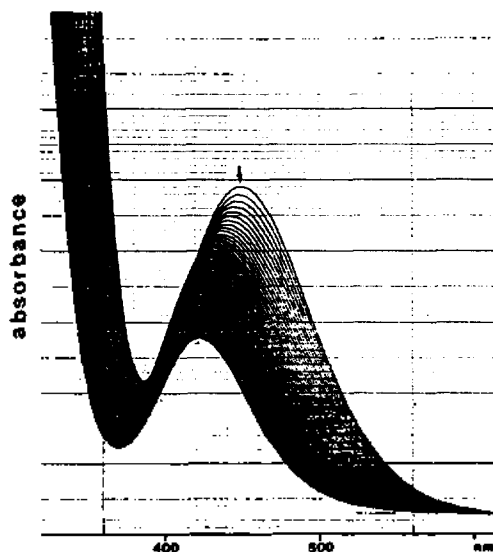


Fig. 3. Variation of electronic absorption spectra for  $\text{NiL}_1\text{Cl}_2$  with time in  $\text{EtOH}-\text{CHCl}_3$ .

여 오랜 시간 동안 반응시켜도 bis형 착물과 동일한 전자흡수 스펙트럼 자료를 얻을 수 있었으며,  $L_2$  리간드의 경우에도 동일한 현상을 보였다. Table 1에서 나타낸 바와 같이  $\text{Ni}(L)\text{X}_2$ 형 착물의 전도도값은  $0 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 값을 나타내었으나, bis형인  $[\text{Ni}(L)_2]\text{Cl}_2$  착물은  $276.9 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $[\text{Ni}(L)_2\text{Cl}_2]$  착물은  $269.5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 를 나타내므로써 자주색 용액에서는 중성 착물인  $\text{Ni}(L_1)\text{Cl}_2$ 가 생성되었고, 황색 착물은  $\text{AB}_2$ 형 착물로서 +2가 착이온이 생성되었음을 알 수 있다. 따라서 아미노포스핀 리간드(L)가 mono형으로 배워되어  $\text{Ni}(L)\text{Cl}_2$ 가 생성되는 과정을 거쳐 bis형 착물인  $[\text{Ni}(L)_2]\text{Cl}_2$ 가 얻어지며 할로젠 원자가 반대이온으로 결합되어 있음을 확인하였다. 아울러 IR 스펙트럼에서 bis형 착물  $[\text{Ni}(L)_2]\text{Cl}_2$ 인 경우는  $\nu_{\text{N}}$  ( $1126 \text{ cm}^{-1}$ , s),  $\nu_{\text{C-N}}$  ( $1106 \text{ cm}^{-1}$ , s)이고  $[\text{Ni}(L)_2]\text{Cl}_2$ 의 경우에는  $\nu_{\text{N}}$  ( $1125 \text{ cm}^{-1}$ , s),  $\nu_{\text{C-N}}$  ( $1104 \text{ cm}^{-1}$ , s)의 특성 피크를 나타내었다. 또한 KCN 수용액에서 가열환류시켜 유기용매로써 유리된 리간드를 쉽게 추출할 수 있음을 IR 및 NMR로써 확인할 수 있었다.

가용매 분해반응속도. 얻어진  $[\text{Ni}(L)\text{Cl}_2]$ 은 에탄올 용액 중에서 가용매 분해반응이 일어나 배워된 리간드가 유리되고  $\text{NiCl}_2(\text{EtOH})_n$ 형으로 진행되었으며, 수용액에서도 얻어진 착물이 녹지 않았으나 서

Table 2.  $k_{obs}$  of  $[Ni(L_1)X_2]$  complex in solvent- $CHCl_3$  with various values of DN<sup>a</sup>

Complex <sup>b</sup>	Solvent	DN	$k_{obs}$
$[Ni(L_1)X_2]$	THF	20.0	$1.87 \times 10^{-3}$
	DMF	24.0	$2.35 \times 10^{-3}$
	DMSO	29.8	$2.71 \times 10^{-2}$

<sup>a</sup>50% (v/v) solvent, <sup>b</sup> $[Ni(L_1)X_2] = 1.5 \times 10^{-3} M$ , <sup>c</sup>DN = donor number.

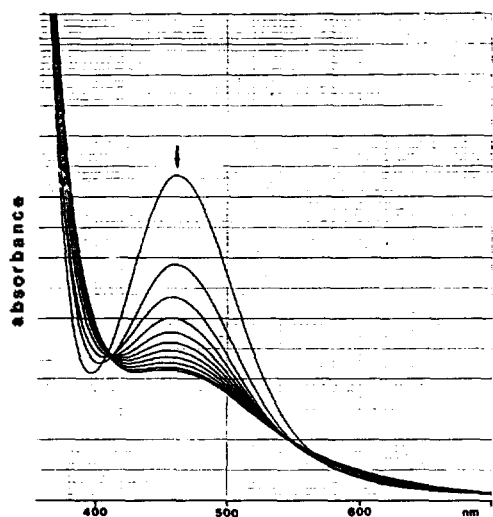


Fig. 4. Variation of electronic absorption spectra for  $NiL_1Cl_2$  with time in DMSO- $CHCl_3$ .

서히  $NiX_2 \cdot 6H_2O$ 로 진행됨을 UV/Vis 스펙트럼으로 확인할 수 있었다. 따라서 가용매 분해반응속도를 측정하기 위하여  $CHCl_3$ 과 EtOH 혼합용매(7:3) 하에서 분광학적 방법(25°C)으로써 측정하였다(Fig. 3).

이러한 현상은 1,2-bis[(diphenylphosphino)methyl]benzene이 배워된 Pd(II) 및 Pt(II) 착물은 안정하지만 Ni(II) 착물은 몇 가지 유기용매 용액 중에서 리간드가 해리된다는 사실<sup>17</sup>과 일치하였다. 따라서 이들 착물에 대한 몇 가지 유기용매(DMSO, DMF, THF)에서 리간드 해리반응속도( $CHCl_3$ -유기용매, 1:1)를 조사하였으며(25°C) 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 대표적인 예로써 DMSO의 경우를 Fig. 4에 나타내었다.

얻어진 가용매 분해반응의 속도상수( $k_{obs}$ )값을 용

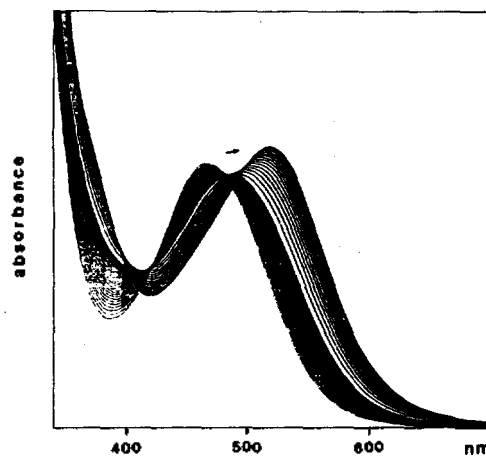


Fig. 5. Variation of electronic absorption spectra of  $NiL_1Cl_2$  due to addition of methyl iodide with time in  $CHCl_3$ .

매의 주개 수에 따른 용매의 상관성을 비교(상관계수,  $R=0.92$ )하면 용매의 주개 수가 클수록 리간드의 해리가 빠르게 진행된다는 사실을 확인할 수 있었다.

$Ni(L)X_2$ ( $X=Cl, Br$ ) 착물의 반응성.  $[Ni(L_1)Cl_2]$ 에 대한 극성 친핵종인 요오드 메탄( $CH_3I$ )의 첨가 반응성을 전자흡수 스펙트럼에서 조사하였다. Fig. 5에서 나타난 현상과 같이 2개의 등흡수점을 나타내었는데, 이는 최대 흡수점이 464 nm에서 484 nm를 거쳐 520 nm로 이동된 것으로 확인되었다.  $[Ni(L_1)Br_2]$ 에서도 최대흡수점이 472 nm에서 500 nm를 거쳐 520 nm로 이동된 것으로 확인되었으며,  $L_2$  리간드의 착물에서도 같은 현상을 보여주었다.

이것은  $NiI_2$ 와 리간드를 반응시켜서 얻은  $Ni(L_1)I_2$  착물의 제 1흡수띠가 520 nm에서 나타나는 것과 일치하였으며  $Ni(dppe)I_2$  착물의 전자흡수 스펙트럼 자료<sup>23</sup>와 같은 영역임을 확인할 수 있었다. 따라서 팔리듐 착물에 요오드 메탄을 첨가하면 팔면체형으로 산화성 첨가반응이 일어나지만<sup>27</sup> 니켈착물에서는 첨가 반응에 의한 팔면체형 착물이라기 보다  $Cl^-$  또는  $Br^-$ 이 해리되고  $I^-$ 가 치환되어  $Ni(L_1)I_2$ 형으로 단계적 치환반응이 진행됨을 확인할 수 있었다.

본 연구는 교육부 기초과학육성 연구비(93)에 의하여 수행된 바 이에 감사드립니다.

## 인용문헌

- Strukul, G.; Michelin, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7563.
- Inoue, Y.; Taniguchi, M.; Hashimoto, H.; Ohuchi, K.; Imaizumi, S. *Chem. Lett.* **1988**, *1*, 81.
- (a) Strukul, G.; Michelin, R. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1538; (b) Davies, J. A.; Hertley, F. R.; Murray, S. G. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2299.
- Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Noto, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley California, U. S. A., 1987.
- Osakada, K.; Doh, M. K.; Ozawa, F.; Yamamoto, A. *Organometallics* **1990**, 2197.
- Yamamoto, T.; Igarashi, K.; Komiya, S.; Yamamoto, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7448.
- Sano, K.; Yamamoto, T.; Yamamoto, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2741.
- Kanai, H.; Kushi, K.; Sakanoue, K.; Kishimoto, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2711.
- Kanai, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 203.
- Itatani, H.; Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1600.
- Miedaner, A.; Haltiwanger, R. C.; DuBois, D. L. *Inorg. Chem.* **1991**; *30*, 417.
- Ljubica Manojlovic-Muir; Mirza, H. A.; Sadiq, N.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 117, and ref. cit. therein.
- Jarrett, P. S.; Sadler, P. J. *Inorg. Chem.* **1991**; *30*, 2098.
- Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- (a) Wilkinson, S. G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W.; Jolly, P. W. *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Pergamon Press: New York, U. S. A., Vol. 8, p 713; (b) Wilkinson, S. G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W.; Trost, B. M.; Verhoeven, T. R. *ibid.* Vol. 8, p 799; (c) Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Kumada, M.; Higuchi, T.; Hirotsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 158.
- Yamamoto, T.; Sano, K.; Yamamoto, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1092.
- Camalli, M.; Caruso, F.; Chaloupke, S.; Leber, E. M.; Rimml, H.; Venanzi, L. M. *Helvetica Chimica Acta* **1990**, *73*, 2263. and ref. cit. therein.
- Doh, M. K.; Kim, B. G. *J. Korean Chem. Soc.* **1983**, *27*, 255.
- Doh, M. K.; Kim, B. G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, *9*, 198.
- Shriver, D. F.; Derdzon, M. A. *The Manipulation of Air-sensitive Compounds, 2nd*; John Wiley & Sons: New York, U. S. A., 1986.
- Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals, 3rd*; Pergamon Press: New York, U. S. A., 1988.
- Ito, H.; Fujita, J.; Saito, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, *10*, 2863.
- Mcauliffe, C. A.; Meek, D. W. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 904.
- (a) Figgis, B. N.; Lewis, J. *Modern Coordination Chemistry*; Interscience: New York, U. S. A., 1960; Chap. 6; (b) Pople, J. A.; Schneider, W. G.; Bernstein, H. J. *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*; McGraw-Hill: New York, U. S. A., 1959; Chap. 2; (c) Frei, K.; Bernstein, H. J. *J. Chem. Phys.* **1962**, 1981.
- Hill, Z. D.; Carthy, P. M. *J. Chem. Edu.* **1986**, *63*, 102.
- Morassi, R.; Dei, A. *Inorganica Chimica Acta* **1972**, 314.
- Canty, Allan J. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 83.