

Tetrakis(pentafluorophenyl)indium(III) 음이온 착물의 합성과 특성

崔 哲 豪

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과
(1998. 4. 3 접수)

Synthesis and Properties of Anionic Tetrakis(pentafluorophenyl)indium(III) Complexes

Zel-Ho Choi

Dept. of Fine Chem. Eng. and Chemistry, College of Eng.,
Chungnam Nat'l Univ., Taejon 305-764, Korea

(Received April 3, 1998)

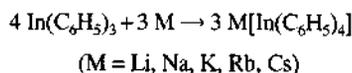
요 약. $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{D}$ ($\text{D}=\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)와 $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5/\text{CsF}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ 또는 $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 를 반응시켜 $[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 음이온 화합물을 합성하였으나, 이들 indium(III) 음이온 화합물들은 온도에 민감하고 습기에 대해 불안정하다. 안정한 indium(III) 음이온 착물은 PNPCI (PNP=bis(triphenylphosphino)ammonium)과의 양이온 치환반응시켜 얻었으며, 관 크로마토 그래피를 이용하여 분리 정제하였다. 합성된 화합물의 특성은 핵자기 공명 분석법, 적외선 분광분석법, 분자량 측정, DTA/TG 그리고 원소분석법을 이용하여 조사하였다.

ABSTRACT. The anionic complexes, $[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, which are thermal and moisture sensitive, have been prepared by the reaction of $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{D}$ ($\text{D}=\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) with the system $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5/\text{CsF}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$ or $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$. The stable anionic indium(III) complexes are obtained through cation exchange with PNPCI ([PNP]=bis(triphenylphosphino)ammonium). The pure substance is obtained by column chromatography. These new anionic complexes are unambiguously identified by NMR-spectroscopy, IR spectroscopy, molecular weight, DTA/TG and elemental analysis.

서 론

주기율표상에서 3A족(13족)원소들의 pentafluorophenylelement(III) 화합물들은 Pohlmann과 Brinckmann¹에 의해 금속 trihalide들과 Grignard 화합물($\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}$)의 halide-pentafluorophenyl 치환반응으로부터 최초로 합성된 이래 연구가 계속 진행되어오고 있다. Pentafluorophenylindium 화합물의 중심 금속이온은 4 또는 5배위²를 하며 diethyl ether와 착물을 이루고 있는 tris(pentafluorophenyl)indium 화합물은 낮은 온도에서 모노머로 존재하나 bis(pentafluorophenyl)indium bromide는 benzene에서 bromine과의 다리결합으로 인해 dimer로 존재하는 것으로 알려져 있다.¹ 1973년에 Hoffmann과 Weiss는 alkalimetal tetraphenyl-

indate를 합성하여 그 구조를 밝혀냈다. 이 화합물의 X-선 회절법에 의한 연구에서 결정 격자내의 phenyl 그룹은 indium 원자를 중심으로 사면체의 구조를 갖는다.^{3,4}



1992년에 Ludovici는 pentafluorophenylmagnesium bromide, gallium trichloride와 tetra(n-butyl)ammonium fluoride의 반응에서 약산과 약염기에 대해 안정하고 4배 위수를 갖는 gallium(III) 음이온 화합물인 tetra(n-butyl)ammonium tetrakis(pentafluoro-phenyl)gallate를 합성하였다.⁵ 1980년 Usòn 등은 동족원소인

thallium 화합물과 pentafluorophenyllithium 화합물의 반응으로 tetrakis(pentafluorophenyl)thallium(III) 음이온 화합물을 합성 분리하여 특성을 조사하여 발표하였다.⁶

Tetrakis(pentafluorophenyl)indate 음이온 화합물에 대한 연구는 pentafluorophenyl-gallium 및 -thallium 음이온 화합물의 합성 방법과 유사한 방법으로 시도하여 ¹⁹F-NMR 스펙트럼에 의해 indium(III) 음이온 화합물의 합성을 확인하였다. 그러나 indium 음이온 화합물은 gallium 및 thallium 화합물과는 다르게 화학적 및 물리적 특성이 매우 유사한 부산물들인 pentafluorophenylindium halide로 추정되는 화합물이 혼합되어 있어 분리할 수 없었다.⁷

본 연구에서는 $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{D}(\text{D}=\text{Lewis 염기})$ 와 $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5/\text{CsF}$, Grignard 화합물 $(\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr})$ 또는 $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 의 반응으로 tetrakis(pentafluorophenyl)indate 음이온 화합물을 합성한 후, PNPICl과의 양이온 치환반응에 의해 안정한 indium(III) 음이온 화합물을 분리하여 특성을 조사하였다.

실 험

시약 및 용매. Perfluoroorganoindium 화합물은 공기와 수분에 매우 민감하므로 모든 반응은 Schlenk-type 장치를 사용하여 질소분위기에서 실험하였다. InCl_3 는 독일의 Heraeus사, CsF 는 독일 Merck사 그리고 PNPICl은 독일 Strem사에서 구입하여 100~110°C에서 진공 건조후 사용하였으며, TMEDA(tetramethylethylene-diamine)은 독일 Janssen사의 특급시약을 정제없이 그대로 사용하였다. 또한 InBr_3 ,⁸ $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$,⁹ $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ¹⁰, LiC_6F_5 ¹¹ 그리고 $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ ¹²은 문헌에 근거하여 직접 합성한 후 사용하였다. 모든 반응에 사용한 모든 용매들은 적절한 건조제를 사용하여 정제한 후 사용하였다.

분석방법 및 측정기기. Indium 금속의 원소분석은 EDTA로 적정하는 방법¹³을 사용하였으며, fluorine의 원소분석은 화합물을 연소시킨 후 NaF 용액에 의한 전위차 적정법¹⁴을 사용하였다. 또한 합성한 pentafluorophenylindium 착물들의 분석을 위해 NMR 스펙트럼은 Bruker사의 FT-NMR(300 MHz), IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer사의 IR-spectrometer 580 B, DTA/TG 측정은 Mettler사의 Thermoanalyser

TA 1 그리고 분자량 측정은 Knauer사의 vapour-pressure osmometer를 사용하여 측정하였다.

염의 합성

$\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 의 합성. 실온에서 $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (0.82 g, 1.25 mmol)과 $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ (0.24 g, 1.25 mmol)을 CH_2Cl_2 (20 mL)에 용해하여 10분동안 교반시킨 후 CsF (0.19 g, 1.25 mmol)을 첨가하였다. 48시간 교반한 후 종이 여과지 위로 질소가스를 불어넣으면서 여과한 후, 용매의 1/3을 -30°C에서 감압 증류하여 제거하면 백색의 고체성분이 생성된다. 이 백색 고체성분을 질소대기압과 -30°C에서 여과한 후, 진공 건조시켰다. 백색 고체상의 $\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 의 수율은 72%(0.82 g)였다. ¹⁹F-NMR($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$): σ -117.6(m, 2,6-F), -157.0(t, ³J(¹⁹F-¹⁹F)=20Hz, 4-F), -162.8(m, 3,5-F); ¹³C{¹⁹F}-NMR(CD_2Cl_2): σ 118.6(br, s, 1-C), 137.2(s, 3,5-C), 141.5(s, 4-C), 148.1(s, 2,6-C); IR(KBr): cm^{-1} 1640(vw, $\nu(\text{C}=\text{C})$), 1532(s), 1505(vs, $\nu(\text{C}-\text{C})$), 1455(vs), 1438(s), 1373(w), 1359(m), 1345(m), 1255(m), 1244(m), 1101(vw), 1071(s, $\nu(\text{C}-\text{F})$), 1062(s), 1005(w), 950(vs, $\nu(\text{C}-\text{F})$), 770(w), 713(w), 596(w), 485(w), 348(w).

PNP[$\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]의 합성. PNP[$\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]의 정제를 위하여 관 크로마토그래피(Silica gel 60 (70-230 mesh), 길이가 100 cm, 지름이 3 cm인 유리관)방법을 사용하였으며 용매는 CH_2Cl_2 를 사용하였다.

실온에서 $\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (1.5 g, 1.64 mmol)과 PNPICl(1.0 g, 1.75 mmol)을 CH_2Cl_2 (15 mL)에 가하고 10시간동안 교반시킨 후 침전물인 CsCl를 여과하였다. 여과액을 관 크로마토그래피로 정제한 다음 용매를 감압 증류에 의해 제거함으로써 백색 고체상의 PNP[$\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$] 1.45 g(수율 67%)을 얻었다. 합성된 화합물이 분해되는 온도는 148-148.5°C이며 DTA/TG 측정결과는 148°C에서 약 5%의 무게가 감소를 나타냈다. 분자량 측정($M=1321.25 \text{ g/mol}$): g/mol(%) in CH_2Cl_2 , 1256.7(95.1); in CH_3CN , 793.9(60.1); 원소 분석[$\text{C}_{60}\text{H}_{30}\text{F}_{20}\text{P}_2\text{InN}$]: 실험치(%): In, 8.82; F, 27.94; 계산치(%): In, 8.69; F, 28.75; ¹⁹F-NMR($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$): σ -116.8(m, 2,6-F), -159.1(t, ³J(¹⁹F-¹⁹F)=20Hz, 4-F), -163.8(m, 3,5-F); ¹³C{¹⁹F}-NMR(CD_2Cl_2): σ 127.2(t/m, 1-C, C_6H_5), 129.4(d/m, 3,5-C, C_6H_5), 132.2(d/m, 4-C, C_6H_5), 136.3(s, 3,5-C, C_6F_5), 137.7(d/m, 2,6-C, C_6H_5), 140.0(s, 4-C, C_6F_5), 148.7(s, 2,6-C,

C_6F_5); IR(KBr) : cm^{-1} 1635(m, $\nu(C=C)$), 1588(w), 1552(w), 1534(w), 1500(vs, $\nu(C-C)$), 1484(w), 1455(vs), 1446(vs), 1369(m), 1348(s), 1320(s), 1305(s), 1295(s), 1270(s), 1260(s), 1188(w), 1162(vw), 1128(s), 1069(s, $\nu(C-F)$), 1053(s), 1028(w), 998(m, $\nu(C-F)$), 901(vs), 849(vw), 770(vw), 738(s), 692(s), 599(vw), 538(s), 524(m), 499(m), 482(s), 446(w), 388(w), 342(w).

실온에서 C_6F_5MgBr (7.3 g, 20.5 mmol)가 $(C_2H_5)_2O$ (25 mL)에 용해되어있는 용액에 교반하면서 $InCl_3$ (1.0 g, 4.5 mmol)가 $(C_2H_5)_2O$ (25 mL)에 현탁시킨 용액을 첨가한 후 3시간동안 환류 가열하였다. 반응을 종결하고 용액을 뜨거운 상태에서 여과시킴으로써 침전된 magnesium halide 염을 분리하였다. 실온에서 여과액을 진공 증류시키면 용매가 제거되고 백색의 고체성분을 얻을 수 있다. 이것을 다시 CH_2Cl_2 (50 mL)에 용해한 후 교반시키며 $PNPCH$ (3.0 g, 5.2 mmol)을 첨가하여 24시간동안 반응시켰다. 반응후 침전된 magnesium chloride를 여과하여 제거하고 관 크로마토그래피로 정제한 다음 용매를 감압 증류에 의해 제거함으로써 백색 고체상의 $PNP[In(C_6F_5)_4]$ 0.48 g(수율 8%)을 얻었으며, 실험 2.1과 동일한 분석결과를 얻었다.

실온에서 $InCl_3$ (0.25 g, 1.13 mmol)와 $Cd(C_6F_5)_2$ (1.00 g, 2.26 mmol)을 CH_3CN (10 mL)에 용해한 후 24시간동안 교반하였다. 반응을 종결하고 침전된 $CdCl_2$ 를 여과하였다. 실온에서 여과액으로부터 진공 증류시켜 얻어진 백색의 고체성분을 다시 CH_2Cl_2 (50 mL)에 용해한 후 교반하면서 $PNPCH$ (0.70 g, 1.22 mmol)을 첨가하여 24시간 반응시켰다. 침전된 cadmium chloride를 여과하고 관 크로마토그래피로 정제한 다음 용매를 감압 증류에 의해 제거함으로써 백색 고체상의 $PNP[In(C_6F_5)_4]$ 0.07 g(수율 5%)을 얻었으며, 실험 2.1과 동일한 분석결과를 얻었다.

실온에서 $In(C_6F_5)_3 \cdot CH_3CN$ (1.0 g, 1.5 mmol)과 $Cd(C_6F_5)_2$ (1.0 g, 2.26 mmol)을 CH_3CN (20 mL)에 용해한 후 24시간동안 교반하였다. 반응을 종결하고 실온에서 용매를 진공 증류하여 얻어진 백색의 고체성분을 다시 CH_2Cl_2 (50 mL)에 용해한 후 교반하면서 $PNPCH$ (1.0 g, 1.7 mmol)을 첨가하여 24시간 반응시켰다. 침전된 $CdCl_2$ 를 여과한 후 관 크로마토그래피로 정제하였다. 용매를 감압 증류에 의해 제거함으로써 백색 고체상의 $PNP[In(C_6F_5)_4]$ 0.24 g(수율

12%)을 얻었으며, 실험 2.1과 동일한 분석결과를 얻었다.

[Li·2TMEDA][In(C_6F_5)₄]의 합성시도. LiC_6F_5 와 indium halides의 몰비를 4:1과 6:1로 반응하였으나 순수한 pentafluorophenylindium 음이온 화합물을 분리할 수 없었다.

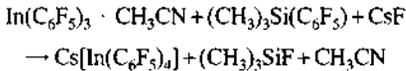
$InBr_3$ (1.42 g, 4 mmol)(또는 $InCl_3$ 0.89 g(4 mmol))을 diethyl ether(50 mL)에 용해하여 교반해주며 $-78^\circ C$ 에서 LiC_6F_5 (3.89 g, 24 mmol)을 서서히 첨가하였다. 이 혼합용액을 서서히 실온으로 승온시킨 후 TMEDA(0.54 mL, 4 mmol)를 첨가하였다. 약 1시간 동안 교반시키고, 이 혼합용액을 물과 혼합한 후 diethyl ether로 추출하였다. Diethyl ether 추출물을 $MgSO_4$ 로 건조한 다음 용매를 감압 증류에 의해 제거함으로써 연한 갈색의 고체를 얻었다. 순수한 indium 음이온 화합물과 화학적 및 물리적 특성이 유사한 약 5%의 부산물을 함유하고 있기 때문에 불가능하였다. $^{19}F-NMR(CH_2Cl_2)$: σ - 117.1(m, 2,6-F), - 158.8(t, $^3J(^{19}F-^{19}F)=20$, 4-F), - 163.8(m, 3,5-F); IR (KBr) : cm^{-1} 1639(vw, $\nu(C=C)$), 1525(s), 1505(vs, $\nu(C-C)$), 1465(vs), 1435(s), 1375(w), 1355(w), 1345(w), 1290(vw), 1260(w), 1069(s, $\nu(C-F)$), 1053(s), 994(s, $\nu(C-F)$), 955(vs), 872(vw), 770(w), 718(vw), 482(vw), 355(w).

$InCl_3$ (1.80 g, 8 mmol)가 diethyl ether(50 mL)에 현탁시켜 교반해주며 $-78^\circ C$ 에서 LiC_6F_5 (5.18 g, 32 mmol)을 서서히 첨가하였다. 이 혼합용액을 서서히 실온으로 승온시킨 후 TMEDA(1.09 mL, 8 mmol)를 첨가하였다. 약 1시간동안 교반시키고, 이 혼합용액을 물과 혼합한 후 diethyl ether로 추출하였다. Diethyl ether 추출물은 $MgSO_4$ 로 건조한 다음 용매를 감압 증류에 의해 제거함으로써 연한 갈색의 고체를 얻었으며, 실험 3.1과 동일한 분석결과를 얻었다.

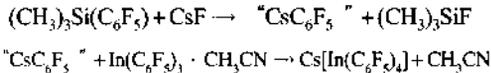
결과 및 고찰

Cs[In(C_6F_5)₄]의 합성. Tetrakis(pentafluorophenyl)indate 음이온 화합물에 대한 연구는 gallium 음이온 화합물의 합성 방법⁵으로 indium trihalide(halogen= Cl, Br)와 Grignard 화합물(C_6F_5MgBr)을 반응시켜 $^{19}F-NMR$ 스펙트럼에 의해 indium(III) 음이온 화합물의 합성을 확인하였으나, 화학적 및 물리적 특성이

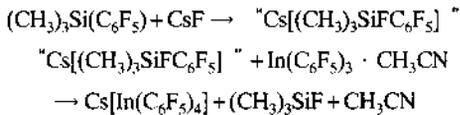
유사한 화합물의 공존으로 인해 순수한 pentafluorophenylindium 음이온 화합물을 분리할 수 없었다.⁷ 이러한 단점을 보완하기 위해 $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{C}_6\text{F}_5)$ 그리고 CsF 를 다음과 같이 반응시켰다.



이 반응의 driving force는 trimethylsilyl fluoride의 생성으로 인한 silicon과 fluorine의 높은 결합에너지이다. 이와같이 결합된 $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ 는 비등점이 낮아 쉽게 분리할 수 있기 때문이다. 상기의 반응 메커니즘은 중간 매개체인 " CsC_6F_5 " 또는 " $\text{Cs}[(\text{CH}_3)_3\text{SiF}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ "^{15,16}을 형성하여 계속하여 $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 과 반응하는 것으로 추정된다.



or



중간 매개체인 " CsC_6F_5 " 또는 " $\text{Cs}[(\text{CH}_3)_3\text{SiFC}_6\text{F}_5]$ "의 형성을 ¹⁹F-NMR 스펙트럼으로 추적할 수는 없었다. ¹⁹F-NMR 스펙트럼 분석결과, $\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 의 형성을 확인할 수 있는 요소는 para 위치의 fluorine 원자의 resonance signal이며 Table 1에 제시한 것과 같이 $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 과 비교하여 볼 때, indium 음이온 화합물을 형성하면서 para 위치의 fluorine의 원자들에 의한 chemical shift는 높은 장으로 이동하나 ortho 및 meta 위치의 fluorine 원자들의 전자밀도는 거의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다.

사면체 구조를 갖는 환경에서 indium 원자핵의 quadrupole moment와 높은 nuclear spin(¹¹³In, nat. abundance 4.3%, $I=9/2$, $Q=1.14 \cdot 10^{-28} \text{m}^2$; ¹¹⁵In, nat. abundance 95.7%, $I=9/2$, $Q=1.16 \cdot 10^{-28} \text{m}^2$)¹⁷은

Table 1. ¹⁹F-NMR spectrum of $\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (σ in ppm)

compound	F (2,6)	F(4)	F(3,5)
$\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	-117.6	-157.0	-162.8
$\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-117.6	-153.7	-161.3

ortho 위치에 있는 fluorine 원자의 resonance에 영향을 준다. 사면체의 tetrakis(pentafluorophenyl)indate 음이온에서 indium 원자핵의 quadrupole relaxation은 강하게 감소를 한다. 이러한 이유로 ortho 위치의 fluorine 원자는 indium 중심원자와 coupling을 하게 되며 폭이 넓은 하나의 signal로 나타난다. 그러나 중성화합물인 $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{D}(\text{CH}_3\text{CN}, \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ 에서 ortho 위치의 fluorine의 signal은 AA'BB'X spin system의 doublet resonance로 나타난다. Pentafluorophenyltin 화합물^{18,19}과 같이 중심원자에 pentafluorophenyl 그룹이 결합되어 있는 경우, 그 그룹의 수가 증가할수록 para 위치의 ¹⁹F-NMR resonance는 강하게 높은 장으로 이동하는 것을 알 수 있다.

¹³C{¹⁹F}-NMR 스펙트럼에서 C(1), C(3,5), C(4) 그리고 C(2,6)의 resonance signal들은 각각 118.6 ppm, 137.2 ppm, 141.5 ppm 그리고 148.1 ppm에 나타나며, C(1) 원자의 signal의 폭이 넓은 것은 indium 원자의 quadrupole relaxation이 감소되기 때문이다. 적외선 흡수스펙트럼에서 $\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 의 C=C 신축진동의 흡수띠는 1640cm^{-1} 에서 나타나며 C-F 신축진동의 흡수띠는 1071cm^{-1} 와 950cm^{-1} 에서 나타난다. 이 결과는 indium 음이온과 등전자 구조를 가진 tetrakis(pentafluorophenyl)tin의 적외선 흡수띠와 유사하다.^{20,21}

PNP[$\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]의 합성. $\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 은 불안정한 화합물이기에 cesium 양이온을 입체구조적으로 유리한 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 양이온으로 치환하므로서 tetrakis-(pentafluorophenyl)indate 음이온을 안정화하였다. 이것은 비슷한 크기를 가진 2개의 이온이 결합하여 화합물의 안정성을 증가하는데 적합하다. Dichloromethane에서 양이온 치환반응에 의해 합성된 PNP[$\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$]은 용매에 용해되지 않는 부산물로부터 판 크로마토그래피방법을 이용하여 분리할 수 있었다. 치환반응식은 다음과 같다.

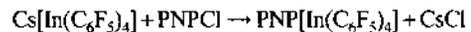


Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 전형적인 AA'BB'X spin system을 가지는 ¹⁹F-NMR 스펙트럼의 특성 차이는 indium 음이온 화합물의 양이온이 치환되어도 거의 나타나지 않았다.

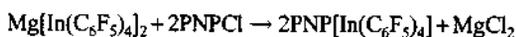
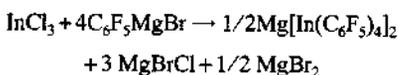
¹³C{¹⁹F}-NMR 스펙트럼에서 pentafluorophenyl 그룹의 C(3,5), C(4) 그리고 C(2,6)의 resonance signal들

Table 2. ^{19}F -NMR spectrum of $\text{PNP}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ and $\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (σ in ppm)

	F(2, 6)	F(4)	F(3, 5)
$\text{PNP}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	-116.8	-159.1	-163.8
$\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$	-117.6	-157.0	-162.8

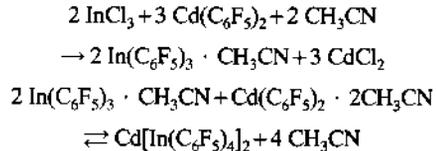
은 각각 136.3 ppm, 140.0 ppm 그리고 148.7 ppm에 나타나지만, $\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 와는 다르게 C(1)의 signal이 나타나지 않는 것은 $\text{PNP}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 가 대칭이 증대하는 것으로 추측할 수 있다. 즉 $\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 에서는 cesium 양이온이 음이온 착물의 중심원자인 indium 원자에 가까이 접근하여 있지만, $\text{PNP}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 에서는 PNP 양이온과 indium 중심원자와는 음이온의 사면체 구조의 대칭성에 영향을 주지 않는 거리를 유지하는 것으로 볼 수 있다. 분자량 측정결과 acetonitrile에서 793.9 g/mol의 값은 pentafluorophenylindium 음이온 화합물이 해리되는 것을 의미하며, dichloromethane에서 1256.7 g/mol의 값은 pentafluorophenylindium 음이온 화합물이 해리되지 않은 상태의 계산치(1321.25 g/mol)와 거의 유사하는 것을 알 수 있다. 원소분석의 결과는 계산치와 잘 일치하였고, 적외선 흡수스펙트럼에서 $\text{PNP}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 의 C=C 신축진동과 C-C 신축진동의 흡수띠는 각각 1635 cm^{-1} 와 1500 cm^{-1} 에서 나타나며 C-F 신축진동의 흡수띠는 1069 cm^{-1} 와 998 cm^{-1} 에서 나타난다. DTA/TG 측정시 148°C 에서의 5%의 무게감소는 $\text{PNP}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 로 부터 하나의 pentafluorophenyl 그룹이 분리되는 것과 일치한다.

InCl_3 와 Grignard 화합물과의 반응에서는 tetrakis(pentafluorophenyl)indate 화합물 외에 부산물인 $[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{X}_{4-n}]$ ($n=1-3$, $\text{X}=\text{Br}$ 또는 Cl)와 같은 여러 유도체의 생성을 ^{19}F -NMR 스펙트럼으로 확인할 수 있었으나, 그들의 화학적 및 물리적 특성이 유사하기 때문에 순수한 tetrakis(pentafluorophenyl)indate 화합물을 분리할 수 없었다. PNP와 magnesium 양이온 치환반응으로 안정된 indium 음이온 화합물을 분리할 수 있었으며, 반응식은 다음과 같이 추측된다.

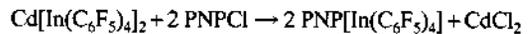


InCl_3 와 $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 의 반응에서는 다음과 같이 평형

상태를 이루는 반응식을 추정할 수 있다.

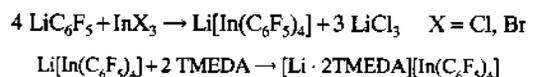


이와 같은 평형은 $\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 와 $\text{Cd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ 의 반응에서도 관찰되었다. Tetrakis(penta-fluorophenyl)indate 화합물을 분리하기 위해 PNP와 cadmium 양이온을 치환반응시키고 판 크로마토그래피로 정제하였다. 양이온 치환반응 메카니즘은 다음과 같다.



$[\text{Li} \cdot 2\text{TMEDA}][\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 의 합성시도. σ -Donor 성질이 매우 강한 Lewis 염기인 TMEDA는 lithium 양이온과 착물을 이룬다. TMEDA의 두 개의 질소 원자는 작은 lithium 양이온에 전자를 주기 때문에 착물을 이루며 양성적 전하를 비편재화한다. 이와 같은 현상으로 pentafluorophenylindate 음이온이 lithium 양이온과 강한 상호작용을 하고, 이로 인해 불안정성을 배제할 수 있다고 추측할 수 있다. Lithium 양이온에 대해 두 개의 TMEDA 분자와 착물을 이루는 화합물로는 $[\text{Li} \cdot 2\text{TMEDA}][\text{R-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{22}$ ($\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , C_6H_5)과 $[\text{Li} \cdot 2\text{TMEDA}][\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{I}]^{23}$ 이 있다.

Usòñ 등은 동족원소인 pentafluorophenyllithium과 thallium trichloride의 몰비를 6:1로 반응시켜 pentafluorophenylthallium(III) 음이온 화합물을 합성하였다.⁷ 본 연구에서는 pentafluorophenyllithium과 indium halide의 몰비를 6:1 또는 4:1로 반응을 시켰는데 동일한 결과가 나오는 것을 확인할 수 있었다. 그 합성 경로는 다음과 같다.



^{19}F -NMR 스펙트럼에서 ortho, para 그리고 meta 위치에 있는 fluorine의 chemical shift는 각각 -117 ppm, -158 ppm 그리고 -163.8 ppm에 나타나고, 적외선 흡수스펙트럼에서 $[\text{Li} \cdot 2\text{TMEDA}][\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 의 C=C 신축진동과 C-C 신축진동의 흡수띠는 각각 1639 cm^{-1} 와 1505 cm^{-1} 에서 나타나며 C-F 신축진동의 흡수띠는 1069 cm^{-1} 와 994 cm^{-1} 에서 나타난다. 이 결과는 $\text{Cs}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 과 $\text{PNP}[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 의 ^{19}F -NMR

및 적외선 흡수스펙트럼과 일치함을 알 수 있었다. ^{19}F -NMR 스펙트럼에서 강도가 매우 낮은 resonance signal들도 관찰할 수 있었는데, 이들은 $[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_n\text{X}_{4-n}]^-$ ($n=1-3$, $\text{X}=\text{Br}$ 또는 Cl), $\text{C}_6\text{F}_5_n\text{X}_n$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , H), pentafluorobiphenyl 등의 부산물로 추정할 수 있다. 부산물들은 indium 음이온 화합물과 화학적 및 물리적 특성이 유사하기 때문에 분리할 수 없었다. $\text{C}_6\text{F}_5_n\text{X}_n$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , H), pentafluorobiphenyl 등의 형성은 반응 온도를 -78°C 에서 실온으로 승온하는 과정에서 반응물인 pentafluorophenyl-lithium의 열분해과정^{11,24,25}에 의해 생성된 중간개체인 perfluorarine이 요인이 라고 추측된다. 따라서 부산물의 생성을 억제하기 위해서는 반응온도가 -50°C 이하에서 반응을 진행 시켜야 될 것으로 추측된다.

결 론

Tetrakis(pentafluorophenyl)indate 음이온 화합물의 합성을 확인할 수 있었으며, cesium, magnesium 그리고 cadmium과 같은 부피가 작은 양이온들은 indium 음이온을 안정화 시키기에는 부적당하며 bis(triphenylphosphino)ammonium과 같이 부피가 큰 양이온은 pentafluorophenylindium 음이온을 안정화할 수 있었다. 이와 같은 결과는 PNP $[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 의 합성 시 67%의 높은 수율에서 알 수 있었다. 그외로 분광학적 분석결과도 PNP $[\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 의 안정화를 나타내며 원소분석에서도 계산치와 일치함을 알 수 있었다. $[\text{Li}\cdot 2\text{TMEDA}][\text{In}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 합성에서는 indium 음이온 화합물의 완전한 분리는 불가능하였지만, 화합물의 생성을 확인할 수 있었으며 반응온도가 큰 변수임을 알 수 있었다.

인 용 문 헌

- Pohlmann, J. L. W.; Brinckmann, F. E. *Z. Naturforsch.* **1965**, *20b*, 5.
- Deacon, G. B.; Parrot, J. C. *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1169.
- Hoffmann, K.; Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 1.
- Hoffmann, K.; Weiss, E. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 25.
- Ludovici, K.; Tyrre, W.; Naumann, D. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 363.
- Usòn, R.; Laguna, A.; Abad, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *194*, 265.
- Choi, Z. H. *B. S. Thesis*, Universitaet zu Koeln, **1993**.
- Brauer, G. *Handbuch der Praeparativen Anorganischen Chemie*; Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1978**, II. Bd. 868.
- Schmeisser, M.; Weidenbruch, M. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2306.
- Choi, Z. H. *Ph.D. Thesis*, Universitaet zu Koeln, **1996**.
- Coe, P. L.; Stephens, R.; Tatlow, J. C. *J. Chem. Soc.* **1962**, 3227.
- Fild, M.; Glemser, O.; Christoph, G. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 953.
- Pribil, R. *Komplexe in der chemischen Analyse*; 1. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1961**, 1.
- Campbell, A. D.; Dawson, P. A. *Mikrochim. Acta* **1983**, *1*, 489.
- Bardin, V. V.; Stennikova, I. V.; Furin, G. G. *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 812.
- Bardin, V. V.; Stennikova, I. V.; Furin, G. G.; Leshina, T. V.; Yakobson, G. G. *Zh. Obshch. Khim.* **1988**, *58*, 2580.
- Emsley, J. *The Elements*; Clarendon Press: Oxford, 1991.
- Chambers, R. D.; Cunningham, J. A. *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 2185.
- Cohen, S. C.; Massey, A. G. *Adv. Fluorine Chem.* **1970**, *6*, 1970.
- Chambers, R. D.; Chivers, T. *J. Chem. Soc.* **1964**, 4782.
- Deacon, G. B.; Green, J. H. S.; Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.* **1965**, 3411.
- Jonas, K.; Poerschke, K. R.; Krueger, C.; Tsay, Y.-H. *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 682.
- Farnham, W. B.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2449.
- Cohen, S. C.; Massey, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 471.
- Cohen, S. C.; Reddy, M. L. N.; Roe, D. M.; Tomlinson, A. J.; Massey, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 241.