

단 신

1,2-Phenylenediamine(1,2-pda)이 배위된 $[\text{Cu}_2(\text{hfa})_4(1,2\text{-pda})]$ ($\text{hfa} = 1,1,1,5,5,5\text{-hexafluoropentane-2,4-dionato}$)의 합성과 구조

李培旭

영남대학교 화학과
(2002. 6. 27 접수)

Synthesis and Structure of $[\text{Cu}_2(\text{hfa})_4(1,2\text{-pda})]$ ($\text{hfa} = 1,1,1,5,5,5\text{-hexafluoropentane-2,4-dionato}$) with 1,2-Phenylenediamine(1,2-pda)

Bae Wook Lee

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea
(Received June 27, 2002)

주제어: 이핵착물, β -Diketonate, 다리결합리간드, 사각뿔구조

Keywords: Dinuclear Complex, β -Diketonate, Bridging Ligand, Square Pyramid

플루오린 원소를 포함하는 β -diketonate가 배위된 금속착물들은 새로운 사성재료로서의 적용 가능성으로 인해 많은 관심을 받아오고 있으며,¹ 강한 Lewis 산으로 거동하는 $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ ($\text{hfa} = 1,1,1,5,5,5\text{-hexafluoropentane-2,4-dionato}$)와 $\text{Cu}(\text{trifac})_2$ ($\text{trifac} = 1,1,1\text{-trifluoropentane-2,4-dionato}$)는 pyridine, pyrrole, nitrile, diazole, aminoalcohol, 그리고 nitroxide와 같이 다양한 환경에 있는 질소주체 및 산소주체 원자를 가지는 리간드와 결합하는 것은 잘 알려져 있다.²⁻⁶ 특히, $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ 을 포함하는 단핵(monomer),² 이핵(dinuclear),³ 삼핵(trinuclear),⁴ 사핵(tetranuclear)⁵ 그리고 다핵(polynuclear)⁶ 착물의 디자인 및 합성은 다리 결합되는 리간드의 배위능력, 기하구조 그리고 상대적인 배향을 고려함으로써 가능하지만 아미노기를 포함하는 다리 리간드와의 반응은 상대적으로 많지 않다. 따라서 본 연구에서는 아미노기를 가지면서 다리 결합 또는 킬레이트가 가능한 리간드, 1,2-phenylenediamine(1,2-pda)와 $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ 을 반응시켜 얻어진 생성물의 배위 양상에 관한 정보를 얻기 위하여 X-선 결정구조 분석으로 조사하였다.

실 험

$\text{Cu}(\text{hfa})_2$ 와 $\text{Cu}(\text{trifac})_2$ 은 문헌의 방법에 따라 합성하

였으며, CH_2Cl_2 와 1,2-pda는 Aldrich의 제품이며 용매는 정제하지 않고 사용하였다. 사용된 기기로서는 IR은 Bio-Rad Excalibur Series FT-IR spectrometer, 원소분석은 Perkin Elmer 240-C를 이용하였다.

$[\text{Cu}_2(\text{hfa})_4(1,2\text{-pda})](1)$. CH_2Cl_2 25 ml에 $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ (0.24 g, 0.50 mmol)를 녹인 다음 1,2-pda(0.06 g, 0.50 mmol)을 CH_2Cl_2 25 ml에 용해시켜 천천히 가하였다. 혼합물이 연한 녹색에서 짙은 녹색이 될 때까지 가열·환류 시키고 4시간 동안 실온에서 교반하였다. 압갈색의 침전물을 제거한 후 냉장고에 방치하여 녹색의 결정을 얻은 후, 소량의 CH_2Cl_2 에 녹여 재결정하였다. 수득률 65%. mp: 136-139 °C. IR(KBr pellet, cm^{-1}): 3300(s), 3189(m), 1643(s), 1560(s), 1535(s), 1451(s), 1342(m), 1254(s), 1217(s), 1149(s), 1084(m), 805(s), 586(s), 529(s). Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{Cu}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_8$: C, 29.37; H, 1.14; N, 2.63. Found: C, 29.41; H, 1.12; N, 2.58.

X-선 결정구조 분석. 질소기류 하에서 착물의 단결정을 glass rod위에 장착시켜 X-선 실험을 수행하였다. 모든 측정은 흑연을 이용하여 단색화한 $\text{Mo-K}\alpha$ 선($\lambda = 0.71037\text{\AA}$)과 Siemens LT-2A가 장착된 Siemens SMART 1000을 이용하였고 구조해석과 refinement는 SHELX-TL Ver. 5.10 program을 사용하였으며,⁸ absorption

Table 1. Crystallographic Data for 1

Empirical formula	C ₂₆ H ₁₇ Cu ₂ F ₂ N ₂ O ₆
Formula weight	1063.46
Space group	P2(1)/n
Crystal system	Monoclinic
<i>a</i> , Å	12.5900(14)
<i>b</i> , Å	20.197(2)
<i>c</i> , Å	15.1822(17)
β , deg	209.164(2)
<i>V</i> , Å ³	3649.3(7)
<i>Z</i>	4
ρ calc, g cm ⁻³	1.0936
<i>T</i> , K	201(2)
θ range, deg	1.74-25.00
<i>GOF</i>	1.027
μ , mm ⁻¹	1.337
<i>R</i> ₁ , <i>I</i> :2(<i>I</i>)	0.0500
<i>wR</i> ₂ , <i>I</i> :2(<i>I</i>)	0.1274

correction은 SAIAB13S를 적용하였다.⁹ 수소를 제외한 모든 원자들은 이등방성 온도변수(anisotropic thermal parameter)들을 이용하여 정밀화하였다. 얻어진 결정자료와 자료수집에 대한 부가적인 설명 및 구조결정 변수들은 Table 1에 요약하였다.

결과 및 고찰

CH₂Cl₂ 용매에서 Cu(hfa)₂와 1,2-pda의 반응으로부터 얻은 녹색의 착물은 공기 중에서 비교적 안정하며 알콜,

아세톤, 아세트니트릴과 같은 혼한 유기용매에 잘 용해되었으며, 원소 분석자료로부터 이해 구리착물, [Cu₂(hfa)₂(pda)] (1)의 조성을 갖는 것을 알았다. 또한, 1,2-pda의 N-H 신축진동과 관련이 있는 IR 스펙트럼은 3300 cm⁻¹에서 확인할 수 있었고, 1643 cm⁻¹에서 hfa의 C=O 작용기에 해당하는 강한 흡수띠를 확인함으로써 다리 리간드로 사용한 1,2-pda의 아미노 질소가 사각평면 Cu(hfa)₂ 착물에 배위 되었음을 추측할 수 있었다. 그러나 Cu(trifac)₂와 1,2-pda의 반응에서는 혼한 유기용매에 용해되지 않고 더 이상의 특징을 조사할 수 없는 갈색의 침전물만 얻어졌으며, 원하는 결정을 얻지 못했다. 한편, X-선 결정 구조분석결과 화합물 1로부터 monoclinic, space group P2(1)/n, *a*-12.5990(14) Å, *b*-20.197(2)Å, *c*-15.1822(17) Å, *V*-3649.3(7) Å³, and *Z*-4, *R*-0.0500의 결정자료를 얻었으며, Table 2와 Fig. 1은 화합물 1에서 몇 가지 중요한 원소들 사이의 결합 길이, 각도 및 ORTEP 구조를 각각 나타낸 것이다.

Fig. 1에서 볼 수 있듯이 화합물 1은 1,2-pda 리간드가 두 분자의 Cu(hfa)₂에 bridge(다리)되어 이해 착물을 형성하며, Cu(1)과 Cu(2)는 각각 일그러진 사각평면의 구조를 나타내고 있다. 또한, Table 2에서 Cu(1)-O(3)와 Cu(2)-O(6)의 결합길이가 각각 2.213(3) Å과 2.215(3) Å로서 분자내의 다른 Cu-O 결합길이 보다 상당히 긴 것으로 보아 아미노 질소 원자가 배위되면서 사각평면의 꼭지점을 이루는 원자가 hfa 리간드의 산소원자 중의 하나가 점유하는 것이 분명하다. 이러한 배향과 Cu-O 결합길이의 늘어남은 구리이온의 d_{x²-y²} 궤도가 침방형

Table 2. Selected Bond Distances (Å) and Angles (deg) for 1

Cu(1)-O(1)	1.963(3)	Cu(1)-O(3)	1.965(3)
Cu(1)-O(2)	1.975(3)	Cu(1)-N(1)	2.035(3)
Cu(1)-O(4)	2.213(3)	Cu(2)-O(8)	1.956(3)
Cu(2)-O(5)	1.963(3)	Cu(2)-O(7)	1.980(3)
Cu(2)-N(2)	2.039(3)	Cu(2)-O(6)	2.215(3)
O(1)-Cu(1)-O(2)	92.40(12)	O(1)-Cu(1)-O(3)	171.86(12)
O(3)-Cu(1)-O(2)	88.00(12)	O(1)-Cu(1)-N(1)	92.24(12)
O(3)-Cu(1)-N(1)	89.52(12)	O(2)-Cu(1)-N(1)	164.29(13)
O(1)-Cu(1)-O(4)	82.45(12)	O(3)-Cu(1)-O(4)	89.42(12)
O(2)-Cu(1)-O(4)	91.48(13)	N(1)-Cu(1)-O(4)	104.01(13)
O(8)-Cu(2)-O(5)	172.50(12)	O(8)-Cu(2)-O(7)	92.08(12)
O(5)-Cu(2)-O(7)	88.78(12)	O(8)-Cu(2)-N(2)	91.15(13)
O(5)-Cu(2)-N(2)	90.35(13)	O(7)-Cu(2)-N(2)	161.77(13)
O(8)-Cu(2)-O(6)	83.33(12)	O(5)-Cu(2)-O(6)	89.18(12)
O(7)-Cu(2)-O(6)	94.68(13)	N(2)-Cu(2)-O(6)	103.52(14)

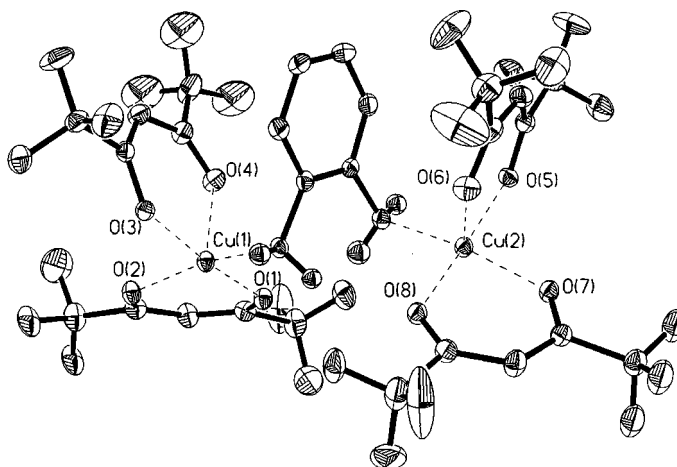


Fig. 1. (a) An ORTEP drawing of 1. The atoms are represented by 30% probability thermal ellipsoids. H atoms are omitted for clarity.

Jahn-Teller 일그러짐으로 인한 결과라는 보고와 일치한다.¹⁰ 아울러 사각뿔의 밑면을 이루는 원소들과 구리(II) 이온 사이의 결합각도 [88.00(12)에서 92.40(12) 범위]로부터 이 착물의 일그러짐이 있다는 것을 알 수 있다. Cu(1)-N(1)와 Cu(2)-N(2)의 결합길이는 각각 2.035(3) Å과 2.039(3) Å로서 화합물 1과 비슷한 구조를 가지는 이전의 보고와 거의 같은 값을 나타내고 있다. 한편, Veidis 등은¹¹ Cu(hfa)₂와 1,10-phenanthroline(phen) 그리고 Cu(hfa)₂와 2,2-bipyridine(bpy)의 반응에서도 역시 Jahn-Teller 일그러짐으로 인해 phen과 bpy 리간드가 구리이온과 5원고리 킬레이트를 형성하는 cis-N₂O₂의 평면체 구조 즉, cis-[Cu(hfa)₂(phen)]과 cis-[Cu(hfa)₂(bpy)]이 각각 생성되는 것을 X선 결정구조분석으로 나타내었다. 그러나 화합물 1의 경우 phen과 bpy 리간드와는 달리 킬레이트를 형성하지 않고 1,2-pda 리간드에 의해 다리 결합된 이핵착물이 얻어졌다. 아울러, Cu(hfa)₂와 Cu(trifac)₂에 다리 리간드로의 역할이 예상되는 4-cyanopyridine(4-cp)를 반응시켰을 때에는 예상과는 달리 피리딘 부분의 질소원자만 구리이온에 배위되어 각각 trans-[Cu(hfa)₂(4-cp)]와 사각뿔의 [Cu(trifac)₂(4-cp)] 착물이 생성되었고, 이것은 -CN 작용기에서 질소원자의 배위능력이 매우 약하며 trans-[Cu(hfa)₂(4-cp)]가 생성되는 것은 hfa 리간드에서는 전자를 당기는 능력이 큰 CF₃ 작용기가 탕기 때문인 것으로 보고하였다.²

본 연구에서는 Cu(hfa)₂와 1,2-pda 리간드의 비율이 각각 2:1과 1:2의 반응에서 얻어진 화합물에 대해 비록

X선 결정구조분석은 실행하지 않았으나, 원소분석 자료로부터 화합물 1과 같은 2:1의 결과를 얻었다. 이러한 사실은 벤젠 고리 내에 있는 phen과 bpy 리간드의 비편제화된 C-N 결합길이에 비해 1,2-pda 리간드의 C-N 단일결합 길이가 길기 때문인 것으로 생각된다. 이상의 결과로부터 Cu(hfa)₂와 두 자리 킬레이트 리간드와의 반응에서 단핵(monomer) 및 이핵(dinuclear) 착물을 선택적으로 얻기 위해서는 도입되는 리간드의 배위능력, 기하구조 그리고 상대적인 배향을 고려되어야 하는 것을 알 수 있었다.

본 연구는 학술진흥재단(KRF-2001-005-D20013) 연구조성비에 의해 이루어 졌으며, 이에 감사할 드립니다.

인용 문헌

- (a) Troyanov, S. I.; Gorbenko, O. Yu.; Bosak, A. A. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 107. (b) Dahmen, K. H.; Carris, M. W. *J. Alloys Comp.* **1996**, *251*, 270. (c) Tung, Y. L.; Tseng, W. C.; Lee, C. Y.; Hsu, P. F.; Chi, Y.; Peng, S. M.; Lee, G. H. *Organometallics* **1999**, *18*, 864. (d) Chi, Y.; S. Ranjan, P.; Chung, W. Liu, C. S.; Peng, S. M.; Lee, G. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2000**, 343. (e) Panthou, F. L.; Belorizky, E.; Calmezuk, R.; Luneau, D.; Marcenat, C.; Ressouche, E.; Turek, P.; Rey, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11247. (f) Kogane, T.; Kobayashi, K.; Ishii, M.; Hirota, R.; Nakahara, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1994**, 13. (g)

- Sasaki, M.; Manseki, K.; Horiuchi, H.; Gumagai, M.; Sakamoto, M.; Sakiyama, H.; Nishida, Y.; Sakai, M.; Sadaoka, Y.; Ohba, M.; Okawa, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **2000**, 259.
2. (a) Dong, Y. B.; Smith, M. D.; Layland, R. C.; zur Loye, H. C. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5027. (b) Lee, B. W.; Twamly, B.; Shreeve, J. M. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *108*, 111.
3. (a) Pinkas, J.; Huffman, J. C.; Bollinger, J. C.; Streib, W. E.; Baxter, D. V.; Chisholm, M. H.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2930. (b) Escuer, A.; Comas, T.; Ribas, J.; Vicente, R. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *162*, 97. (c) Durley, R. C. E.; Hughes, D.; Truter, M. R. *Acta Crystallogr. B.* **1980**, 2991.
4. (a) Colacio, E.; Dominguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekas, B.; Klinga, M.; Moreno, J. M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3040. (b) Caneschi, A.; Ferraro, F.; Gatteschi, D.; Rey, P.; Sessoli, R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3162. (c) Luneau, D.; Rey, P.; Laugier, J.; Fries, P.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1245.
5. (a) Panthou, F. L.; Belorizky, E.; Calemczuk, R.; Luneau, D.; Marcenat, C.; Ressouche, E.; Turek, P.; Rey, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11247. (b) Panthou, F.; Luneau, D.; Musin, R.; Ohlstrom, L.; Grand, A.; Turek, P.; Rey, P. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3484.
6. (a) Sano, Y.; Tanaka, M.; Koga, N.; Matsuda, K.; Iwamura, H.; Rabu, P.; Drillon, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8246. (b) Bunn, A. G.; Carroll, P. J.; Wayland, B. B. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1297. (c) Dickman, M. H.; Doedens, R. *J. Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1591.
7. Bertrand, J. A.; Kaplan, R. I. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 489.
8. SHELXTL, Ver. 5.10 PC-NT, Bruker AXS, Madison, WI, 1998, 8.
9. SADABS, Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Siemens Analytical Instrument Division, Madison, WI, 1996.
10. (a) Ishimaru, Y.; Kitano, M.; Kumada, H.; Koga, N.; Iwamura, H. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2273. (b) Kogane, T.; Ishii, M.; Harada, K.; Hirota, R.; Nakahara, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 1005.
11. Veidis, M. V.; Schreiber, G. H.; Gough, T. E.; Palenik, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1859.
-