

(N-C-N) 세자리 리간드를 가지는 니켈 착물

이동환 · 박순흠^{†,*}

동의대학교 자연과학대학 화학과

[†]동국대학교 과학기술대학 화학과

(2007. 11. 14 접수)

Nickel Complexes Having (N-C-N) Tridentate Ligands

Dong Hwan Lee and Soonheum Park^{†,*}

Department of Chemistry, Dongyei University, Pusan 614-714, Korea

[†]Department of Chemistry, Dongguk University, Kyongju 780-714, Korea, e-mail: shark@dongguk.ac.kr

(Received November 14, 2007)

요 약. 세자리 비스(이미노)알릴 (N,C,N-집계발) 리간드를 가진 단핵 Ni(II) 착물을 발표하고자 한다. 새로운 착물(2,6-(ArN=CH)₂C₆H₃)NiBr (Ar=2,6-dimethylphenyl (**1**), 2,6-diisopropylphenyl (**2**))은 산화성 첨가반응에 의해 Ni(COD)₂ (COD=1,5-cyclooctadiene)와 1,3-(ArN=CH)₂C₆H₃Br (bis(*N*-Ar)-2-bromoisophthalaldimine: Ar=Ph-2,6-Me₂, Ph-2,6-Pr₂) 으로부터 높은 수율로 합성하였다. 리간드와 니켈 착물에 대한 개선된 합성경로에 대하여 설명하고자 한다. 니켈(II) 착물 **1**, **2**는 적외선 분광학, 수소-핵자기공명, 그리고 원소분석에 의해 구조를 밝혔다. 합성한 니켈 착물을 촉매로 사용하여 에틸렌 중합반응을 시도하였으나 목적하는 에틸렌고분자는 얻어지지 않고 소량의 올리고머가 형성되었다. 본 연구에서 합성한 니켈 착물이 에틸렌고분자 촉매반응에 활성을 보이지 않는 이유는 아마도 집계발 착물의 높은 경직성과 리간드의 비치환성 때문에 반응에 필요한 적합한 조건을 제공하지 못 했다고 사료된다.

주제어: 비스(이미노)알릴, NCN-집계발 리간드, 세자리 리간드, Ni(II) 집계발 착물, 촉매, 산화성 첨가반응

ABSTRACT. Monomeric complexes of nickel(II) having terdentate bis(imino)aryl ligands (N,C,N-pincer) are reported. New complexes (2,6-(ArN=CH)₂C₆H₃)NiBr (Ar=2,6-dimethylphenyl (**1**), 2,6-diisopropylphenyl (**2**)) have been synthesized through oxidative addition of 1,3-(ArN=CH)₂C₆H₃Br (bis(*N*-Ar)-2-bromoisophthalaldimine: Ar=Ph-2,6-Me₂, Ph-2,6-Pr₂) to Ni(COD)₂ (COD=1,5-cyclooctadiene), in high yields. The development of a synthetic route to ligands and nickel complexes is outlined. The complexes were characterized by IR, ¹H-NMR and elemental analysis. Full characterization of complexes **1** and **2** is discussed. An investigation into the catalytic activity of the complexes in ethylene polymerization was performed, resulting in no formation of polyethylenes but producing a small amount of oily oligomers. Preliminary results indicate that the pincer complexes were found to be inactive as catalysts in ethylene polymerization.

Keywords: bis(imino)aryl, NCN-pincer, Terdentate, Ni(II) pincer complex, Catalyst, Oxidative addition

서 론

세자리 집계발 리간드를 가진 후기전이금속(late transition metals) 착물은 균일촉매반응(aliphatic dehydrogenation,¹ Stille coupling,² Heck coupling,³ C-X

(X=H,C,O)activation⁴)에서 높은 활성을 보여줄 뿐만 아니라 화학 스위치 혹은 센서 등에 적용 가능한 재료 물질로서도^{5,6} 그 이용가치가 높은 화합물로서 최근 흥미의 대상이 되고 있다.

집계발 리간드 중에서 특히 헤테로-원자 주계로 구

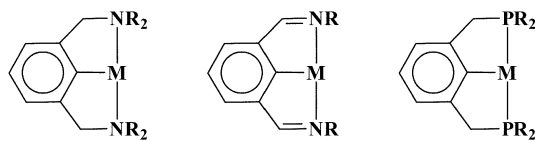


Fig. 1.

성된 PCP 혹은 NCN 리간드는 알릴기의 탄소-주개와 나머지 두 자리 주개 원자(P 혹은 N)가 알릴기의 *ortho*-, *ortho*-위치에 치환되어 있는 유도체로서, 특히 백금족 혹은 후기전이금속과 결합할 때 두 개의 5환 고리를 형성하는 사각평면구조를 가짐으로서 구조적으로 안정할 뿐만 아니라 M-C 결합의 환원성 제거반응으로부터 보호되어 있다(Fig. 1).⁷ 이러한 구조적 심질로 인하여 집게발 리간드를 가진 착물은 촉매반응에서 일반적으로 높은 활성을 보일 뿐만 아니라 안정성이 뛰어난 금속촉매로서의 특성을 가지고 있다.^{1-4,7,9}

집게발 리간드를 가진 백금족 전이금속의 독특한 성질을 이용하여 최근 본 연구실에서는 세자리 PCP 집게발 리간드를 가진 팔라듐(II) 및 백금(II) 아미드 착물을 합성하여 M-아미드(M=Pd, Pt) 결합에 대한 이산화탄소의 화학양론적 삽입반응과 올레핀의 수소아미드화(hydroamination) 촉매반응에 대한 흥미 있는 연구결과를 발표하였다.¹⁰ 굳은 염기(hard base) 리간드를 가진 후기전이금속의 구조적 불안정성에 대한 고려를 집게발 리간드를 보조리간드로 고용함으로써 아미드 착물의 특성과 반응성에 대한 유용한 정보를 제공하였다.

본 연구에서는 bromobenzene의 두 *ortho*-위치에 arylimino 기를 가진 bis(*N*-aryl)-2-bromoisophthalaldimine 유도체를 사용하여 C-Br 결합의 산화성 첨가반응을 낮은 산화상태의 니켈(0) 착물에 유도하여 bis(imino)aryl 계의 NCN-집게발 리간드를 가진 새로운 니켈(II) 착물의 합성을 보고하고자 한다(Fig. 2). 알려진 NCN-집게발 리간드를 가진 10족 전이금속 중에서 팔라듐과 백금에 비해 니켈 착물은 희귀한 편이다.^{11,12}

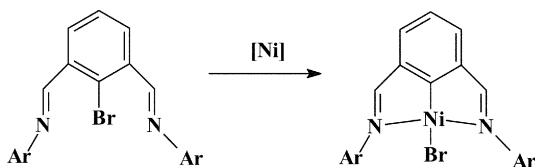


Fig. 2.

실 험

본 실험에서의 모든 조작은 진공라인을 이용한 Schlenk 기법으로 수행하였다. 사용된 시약은 시판품 1급 또는 특급 시약을 정제하지 않고 구입한대로 사용하였다. 반응에 사용된 모든 용매는 1급 시약을 문헌에¹³ 따라 정제한 다음 용매 증류탑에 보관하였다가 사용 직전에 증류하여 사용하였다. Ni(COD)₂ (No: 244988)는 Aldrich Chemical 회사에서 구입하여 사용하였다. 아르곤 가스는 200 °C로 가열하여 진공 건조된 실리카겔로 충전된 관과 4Å Molecular Siever로 충전된 관을 통과시켜 습기를 제거하여 사용하였다. 생성물 분리를 위해 사용된 관 크로마토그래피용 알루미늄(Al₂O₃)는 Merck Aluminium Oxide(No. 1097)을 사용하였다.

녹는점은 Gallenkamp Melting Point Apparatus를 사용하여 시료를 아르곤하에서 보세관에 넣어 봉한 상태에서 측정하였다. C, H, N 원소에 대한 원소분석은 동의대학교 기초과학연구소에 의뢰하였다. 적외선분광(IR) 스펙트럼은 Bomem Michelson 100 FT-IR Spectrometer를 사용하여 KBr disk로 4,000-600 cm⁻¹의 파장 범위에서 측정하였다. 수소 핵자기공명(¹H-NMR) 스펙트럼은 Varian Unity Inova FT-NMR Spectrometer (500 MHz)를 사용하였으며, 화학적 이동(Chemical Shift, δ)은 TMS 피크를 내부 기준물질로 하여 ppm 단위로 나타내었다.

2,6-bis(dibromomethyl)bromobenzene의 합성. 문헌의 반응조건을 다음과 같이 변경하여 합성하였다.¹⁴ 즉, bromo-*m*-xylene(5.0 g, 27.0 mmol), CCl₄(200 mL), NBS (*N*-bromosuccinimide, 31 g), AIBN (Azobisisobutyronitrile, 30 mg)을 반응물질로 각각 사용하였고, 600 W의 텅스텐 램프를 사용하여 19시간 광조사하면서 저어주었다. 반응종료 후, 혼합물을 여과하고, 여액에 MgSO₄를 가하여 건조시킨 다음, 관 크로마토그래피로 정제하여 2,6-bis(dibromomethyl)bromobenzene 11.5 g(85.2%)을 얻었다.

2-Bromoisophthalaldehyde의 합성. 문헌의¹⁵ 반응조건을 다음과 같이 변경하여 합성하였다. 즉, 2,6-bis(dibromomethyl)bromobenzene(17.0 g, 34.0 mmol), H₂O(110 mL), NaOAc(24 g), CaCO₃(14.6 g), Bu₄NBr(5.2 g)을 각각 사용하였고, 3일간 환류온도에서 반응시켰다. 반응계에 묽은 염산을 가하고 CH₂Cl₂로 추출한

다음 CH_2Cl_2 를 전개용매(eluant)로 하여 관 크로마토그래피로 정제하여 2-bromoisophthalaldehyde 5.78 g (79.7%)를 얻었다.

Bis(N-aryl)-2-bromoisophthalaldimine의 합성. 니켈(II) 착물의 합성에 사용된 리간드 bis(N-aryl)-2-bromoisophthalaldimine의 합성은 2-bromoisophthalaldehyde와 각각에 해당하는 aniline 유도체를 사용하여 문헌과 유사한 방법으로 일부 내용을 변경하여 합성하였다. Bis(N-phenyl)-2-bromoisophthalaldimine: 200 mL의 둥근플라스크에 2-bromoisophthalaldehyde(1.5 g, 7.1 mmol) 그리고 aniline(0.15 g, 14.5 mmol)을 MeOH(80 mL) 용매에 가하고 환류온도에서 반응시켰다. 반응계가 흰색에서 점차 노란색으로 변하였다. 3시간 환류시킨 뒤 실온으로 냉각하여 용매를 제거한 후, MeOH로 재결정하여 bis(N-phenyl)-2-bromoisophthalaldimine를 노란색의 결정으로 얻었다. Yield 2.03g (82%). Bis(N-2,6-dimethylphenyl)-2-bromoisophthalaldimine: bis(N-phenyl)-2-bromoisophthalaldimine와 유사한 방법으로 2-bromoisophthalaldehyde(1.5 g, 7.1 mmol) 그리고 2,6-dimethylaniline(1.7 g, 14.5 mmol)를 사용하여 bis(N-2,6-dimethylphenyl)-2-bromoisophthalaldimine를 얻었다. Yield 2.342 g(79.1%). Bis(N-2,6-isopropylphenyl)-2-bromoisophthalaldimine: 2-bromoisophthalaldehyde (1.5 g, 7.1 mmol) 그리고 2,6-diisopropylaniline (2.6 g, 14.5 mmol)를 사용하여 bis(N-2,6-isopropylphenyl)-2-bromoisophthalaldimine를 얻었다. 수율: 3.47 g(92.3%).

Bis(N-2,6-dimethylphenyl)isophthalaldimin-2-yl nickel(II) bromide (1)의 합성. 100 mL Schlenk 플라스크에 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0.25 g, 0.91 mmol)를 THF(20 mL)에 녹인 후 액체 질소를 사용하여 반응 용기를 저온으로 낮춘 다음, bis(N-2,6-dimethylphenyl)-2-bromoisophthalaldimine (0.38 g, 0.91 mmol)을 가하고 반응용액을 상온으로 완전히 올렸다. 상온에서 반응이 진행되는 동안 용액의 색깔이 노란색에서 적갈색으로 변하였다. 상온에서 2시간 반응시킨 후 진공 하에서 용액의 부피(~5 mL)를 줄인 후 pentane을 가하여 형성된 침전물을 진공 여과하여 분리하였다. THF를 전개용매로 사용하여 관 크로마토그래피에 의해 분리정제한 후, THF/pentane 으로부터 재결정하여 적갈색의 착물 1을 얻었다. 수율: 0.264 g(60.9%). M.P.: 236 °C. IR(KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})=1587$. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.56(6H, s), 1.74(6H, s), 6.37~6.62(6H, m), 6.94(1H, t, $J=7.1$ Hz), 7.77(2H, d,

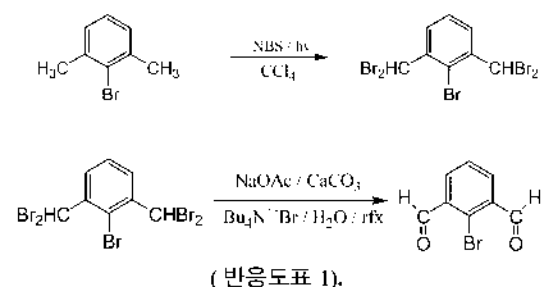
$J=7.2$ Hz), 8.11(2H, s). Anal. calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{BrNi}$: C, 60.04; H, 4.86; N, 5.87; found: C, 60.68; H, 5.39; N, 5.51%.

Bis(N-2,6-diisopropylphenyl)isophthalaldimin-2-yl nickel(II) bromide (2)의 합성. 착물 1의 합성과 유사한 방법으로 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0.25 g, 0.91 mmol) 그리고 bis(N-2,6-isopropylphenyl)-2-bromoisophthalaldimine (0.43 g, 0.91 mmol)를 사용하여 착물 2를 얻었다. 수율: 0.376 g(74.0%). M.P.: 246 °C. IR(KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})=1533$. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.16 (12H, d, $J=6.1$ Hz, $\text{CH}_2/\text{CH}(\text{CH}_3)$), 1.35(12H, d, $J=7.71$ Hz, $\text{CH}_3/\text{CH}(\text{CH}_3)$), 3.36 (4H, septet, $J=6.7$ Hz, $\text{CH}_2/\text{CH}(\text{CH}_3)$), 7.05~7.09 (6H, m), 7.19(1H, t, $J=7.1$ Hz), 7.44(2H, d, $J=7.5$ Hz), 7.88(2H, s). Anal. calc. for $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{BrNi}$: C, 65.27; H, 6.72; N, 4.75; found: C, 65.15; H, 7.21; N, 4.85%.

결과 및 고찰

출발물질 및 리간드의 합성

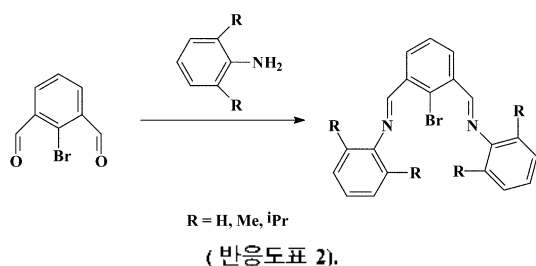
2-bromoisophthalaldehyde은 알려진 문헌^{14,15}의 방법을 변경하여 합성하였다. 문헌에 보고된 2-bromoisophthalaldehyde의 합성법은 2,6-dimethylbromobenzene을 출발물질로 사용하여 광조사 조건 하에서 NBS에 의해 메틸기를 브롬화시켜 2,6-bis(dibromomethyl)bromobenzene을 얻은 다음, 이를 상간이동(phase-transfer) 시약인 NBu_4Br 를 사용하여 가수분해 시키는 방법이다



본 실험에서 2,6-bis(dibromomethyl)bromobenzene의 합성은 문헌에서 보고된 수율(72%)보다 높은 수율(85.2%)로 얻어졌는데, 이것은 500 W 텀스텐 램프 대신에 600 W의 램프를 사용했기 때문으로 추정된다. 2,6-bis(dibromomethyl)bromobenzene으로부터 2-bromoisophthalaldehyde을 얻기 위한 실험에서 문헌에¹⁵ 따라 합성을 시도한 결과 출발물질이 80% 이상 회수

되고 목적화합물은 얻을 수가 없었다. 여러 시행착오를 겪으며 상간이동 촉매의 양을 2배 이상 늘리고 반응시간을 문헌에 보고된 9시간 보다 훨씬 긴 3일로 늘린 결과 목적하는 2-bromoisophthalaldehyde를 문헌에 보고된 유사한 수율로 얻었다.

리간드 bis(*N*-aryl)-2-bromoisophthalaldimine은 상기 합성한 2-bromoisophthalaldehyde와 2,6-위치에 치환기를 가진 이닐린 유도체를 이용하여 Schiff-Base 축합반응으로 합성하였다. bis(imino)aryl 리간드를 가진 새로운 니켈(II) 착물의 합성에 사용된 리간드의 합성방법은 본 연구가 진행되는 과정에서 극히 최근에 알려지게 되었지만,¹² 본 연구에서는 메탄올을 용매로 사용하여 2-bromoisophthalaldehyde에 2 당량의 aniline 유도체를 기하고 환류온도에서 3시간 반응시켜 목적하는 bis(*N*-aryl)-2-bromoisophthalaldimine을 82~92%의 비교적 높은 수율로 얻었다(반응도표 2). 합성된 화합물들의 IR스펙트럼에서는 ν(C-N)에 기인하는 신축진동 흡수띠가 1612~1637 cm⁻¹에서 관찰되고, ¹H-NMR 스펙트럼에서 관측된 공명시그널들이 보고된 물질의 그것들과 일치한다. 고체상태에서 bis(*N*-aryl)-2-bromoisophthalaldimine은 대체로 공기와 수분에 안정하고, 에탄올 용액상태에서 오랜 시간동안 저장할 경우 한쪽의 이닐린이 알데히드로 친환히 변화됨이 알려져 있다.¹²



집계발 리간드를 가진 니켈(II) 착물

Brookhart와 공동연구자들은 세자리 집계발 리간드인 피리딘 다이민 (pyridine diimine) 리간드를 가진 Fe(II) 착물을 합성하였다(Fig. 3).¹⁰ 피리딘 다이민 유도체는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 피리딘의 N 원자를 중심으로 양쪽 *o*-위치에 입체적으로 장애가 큰 알릴이비노기를 가지고 있다. 이 중성 리간드는 전이금속과 결합할 때 세 자리 질소 주기가 전이금속을 중심으로 두 개의 5-환 고리를 형성하며 한 평면 위에 놓



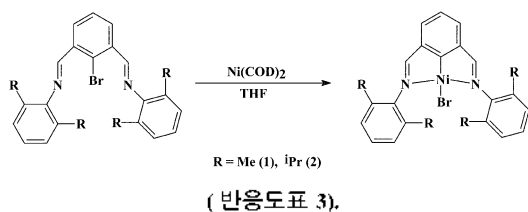
Fig. 3.

이게 된다. Brookhart는 이 리간드를 FeCl₂·2H₂O와 반응시켜 N,N,N-집계발 리간드를 가진 Fe(II) 착물을 합성하였으며 MAO (methylaluminoxane)를 보조촉매로 사용하여 에틸렌 중합반응의 촉매로 사용하였다. 전이금속착물에 의한 에틸렌 중합반응은 촉매 자체가 M-C 결합을 가지거나 혹은 AlEt₃나 MAO와 같은 조촉매를 사용하는 경우에는 M-X(X=halogen) 결합을 가지고 있는 것이 일반적이다. 따라서 diimine pyridine 유도체에서 금속-탄소 결합이나 금속-할로젠 결합을 유도할 수 없기 때문에 Brookhart 촉매는 FeCl₂·2H₂O와 같이 전이금속 염화물을 사용하였다.

본 연구에서 사용한 리간드 bis(*N*-aryl)-2-bromoisophthalaldimine은 상기 Brookhart 촉매의 리간드와 입체적으로 유사한 구조를 취하면서도 낮은 산화상태의 전이금속과 결합할 때 산화성침가 반응에 의하여 M-C 결합과 M-Br 결합이 동시에 생성되어 두 개의 5-환 고리를 가지는 입체적으로 안정한 N,C,N-주계 집계발 착물을 형성할 것이다. 따라서 금속출발 물질로 리간드 치환이 용이한 Ni(0) 착물, Ni(COD)₂(COD=1,5-cyclooctadiene)을 사용하여 N,C,N-주계발 리간드를 가진 새로운 Ni(II) 착물의 합성을 시도하였다.

아르곤 하에서 Schlenk 플라스크에 Ni(COD)₂를 THF에 가하고 반응용액을 액체 질소를 사용하여 저온으로 내렸다. 여기에 bis(*N*-2,6-isopropylphenyl)-2-bromoisophthalaldimine을 낭량 가하고 저어주면서 반응용액을 천천히 실온으로 올리면 시간이 지나면서 용액의 색깔이 황색에서 점점 적갈색으로 변하면서 반응이 진행됨을 즉각 알 수 있다. 반응 3시간 후, 반응용액의 부피를 감압에서 줄이고, THF를 용출용매로 사용하여 관 크로마토그래피(Al₂O₃)에 의해 생성물을 분리 정제한 다음, THF/pentane에서 재결정하여 86.1%의 높은 수율로 니켈(II) 착물, bis(*N*-2,6-diisopropylphenyl)isophthalaldimine-2-yl nickel(II) bromide (2)을 적갈색 프리즘 결정으로 얻었다(반응도표 3).

착물 1과 2는 고체상태에서 공기 중에서 안정하다.



또한 착물 **1,2**는 결정상태의 순수한 물질로서 분해 (decomposition) 없이 각각 236 °C와 246 °C에서 녹는다. 착물 **1,2**의 원소분석치는 모두 계산치와 잘 일치함을 알 수가 있다(실험 참조). 착물 **1,2**의 적외선 스펙트럼에서 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 의 흡수띠가 각각 1587 및 1533 cm^{-1} 에서 보여준다. 이것은 각각의 자유리간드(free ligand)에서 관측된 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 의 흡수띠 1631 및 1637 cm^{-1} 에 비해 상당히 감소했음을 알 수가 있다. 이것은 이미노기의 N-원자가 니켈에 배위함으로써 보여주는 전형적인 π -back donation 현상으로 최근 보고된 bis(imino)aryl iridium(III) 착물에서 관측된 현상과 일치한다.¹²

CDCl_3 에서 측정된 니켈(II) 착물 **2**의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 관측되는 독특한 현상은 이미노 질소에 결합한 알릴기의 2,6-위치에 있는 isopropyl의 총 8개 methyl 기의 수소핵자기 공명시그널은 서로 다른 위치에서 각각 δ 1.16(12H, d, $J=6.1$ Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_2)(\text{CH}_3)$)과 δ 1.35(12H, d, $J=7.71$ Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)$)에서 2중선으로 보여준다. 이것은 자유 리간드에서 모든 메틸 수소가 하나의 공명시그널을 δ 1.21(24H, d, $J=6.8$ Hz, $-\text{CH}(\text{CH}_2)_2$)에서 보여주는 것과 비교해 볼 때, 알릴탄소와 두 imine의 질소(질소위의 고립전자쌍)가 N,C,N 집계말로 니켈에 배위됨으로서 diastereotopically 서로 다른 메틸기의 공명 시그널로 나타난다.¹² 이러한 현상은 착물 **1**의 경우도 알릴의 2,6-위치에 있는

4개의 methyl group이 서로 다른 두 가지의 공명시그널을 δ 1.56과 δ 1.74에서 각각 보여주나, 해당되는 자유리간드의 methyl group은 하나의 공명시그널을 δ 2.19에서 보여준다(Table 1 참조). 또한 착물 **1**과 **2**에 대하여 $-\text{CH}=\text{N}(2\text{H}, \text{s})$ 의 수소 공명시그널은 각각 δ 8.11와 δ 7.88에서 단일선으로 나타났으며 자유리간드의 그것들(δ 8.74, δ 8.70)과 각각 비교하면 imine의 N-배위에 의해 shielding되어 0.63~0.82 ppm upfield로 이동되었음을 알 수가 있다. 이러한 현상은 Rh(III),^{13a} Ir(III),^{13c} 그리고 백금(II) 착물에서¹² 관측된 현상과 일치한다. 그리고 착물 **2**에 대한 $-\text{CH}(\text{CH}_2)_2$ 의 공명시그널(4H, sept)은 δ 3.36에서 7중선으로 나타났으며, N-aryl 기의 3,4,5-위치 수소 공명시그널(6H, mult)은 δ 7.05~7.09에서 다중선으로, 또한 C-배위 aryl 기의 4-위치의 수소 공명시그널이 δ 7.19(1H, t)에서 삼중선으로 그리고 3,5-위치의 수소 공명시그널이 δ 7.44(2H, d)에서 이중선으로 보여준다. 착물 **1**에 대해서도 각각에 해당하는 공명시그널들을 유사한 위치에서 관찰할 수가 있었다(실험 참조). 새로운 Ni(II) 착물 **1**과 **2**에 대한 $^1\text{H-NMR}$, IR 그리고 원소분석치의 주요한 결과에 대하여 Table 1에 나타내었다.

새로운 bis(imino)aryl 계 니켈(II) 착물이 에틸렌 중합반응에서 활성을 가지는지를 검토하기 위하여 촉매반응을 시도하였다. 톨루엔 용매에서 니켈 착물 **1** 혹은 **2**를 촉매로 사용하고 촉매량의 약 1,000 당량에 해당하는 MAO를 조촉매로 사용하여 60 °C, 200 psi의 에틸렌 압력하에서 3시간 반응 후 반응을 완결 시킨 다음, 메탄을 첨가에 의하여 용액 내 형성된 열은 노란색을 띠는 oily 한 물질을 얻었다. 이 생성물을 분석한 결과 에틸렌의 oligomer임을 알 수가 있었으며, 목적하는 폴리에틸렌 고분자는 얻어지지 않았다. 문헌에서 합성한 니켈 착물이 에틸렌고분자 촉매반응에

Table 1. $^1\text{H-NMR}$, IR and Analytical data of Nickel Complexes (**1**, **2**)

| Comp. | $^1\text{H-NMR}$ (δ) ^a | | IR(cm^{-1}) ^b | Analytical Data(%) ^c | | |
|-------|--|--|-------------------------------------|---------------------------------|--------|--------|
| | $-\text{CH}=\text{N}$ | $-\text{CH}_2^d$, $-\text{CH}(\text{CH}_2)_2^e$ | | C | H | N |
| 1 | 8.11 | 1.56, 1.74 | 1587 | 60.68 | 5.39 | 5.51 |
| | (8.74) | (2.19) | (1631) | (60.04) | (4.86) | (5.87) |
| 2 | 7.88 | 1.16, 1.35 | 1533 | 65.15 | 7.21 | 4.85 |
| | (8.70) | (1.21) | (1637) | (65.27) | (6.72) | (4.75) |

^aFor free ligands in parentheses

^bCalculated values in parentheses

^dFor complex **1**

^eFor complex **2**

활성을 보이지 않는 이유는 아마도 집게발 착물의 높은 경직성과 리간드의 비치환성 때문에 반응에 필요한 적합한 조건을 제공하지 못 했다고 사료된다.

맺음말

본 연구에서는 bis(*N*-aryl)-2-bromoisophthalaldimine 유도체를 사용하여 aryl bromide의 산화성 첨가반응과 imino기의 질소-주계에 의해 두 개의 5-환 고리가 형성되는 새로운 N,C,N-집게발 리간드를 가진 니켈(II) 착물을 합성하였다. Bis(imino)aryl 계의 N,C,N-집게발 리간드를 가진 후기전이금속 중에서 니켈 착물은 거의 알려져 있지 않다. 따라서 발표하는 니켈(II) 착물은 관련된 화학량론적(stoichiometric) 및 촉매(catalytic) 반응에서 팔라듐(II) 및 백금(II) 착물과 비교되는 금속착물 전구체로서 유용한 물질로 제공될 것이다.

본 연구는 2005년도 동의대학교 학술연구비의 지원을 받아 진행되었으며, 이에 감사드립니다.

인용문헌

- (a) Lie, F.; Pak, E. B.; Singh, B.; Jensen, C. M.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4086. (b) Gupta, M.; Hagen, C.; Flesher, R. J.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Chem. Comm.* **1996**, 2083. (c) Gupta, M.; Hagen, C.; Kaska, W. C.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 840. (d) Zhang, X.; Emge, T. J.; Ghosh, R.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8250.
- (a) Cotter, W. D.; Barbour, L.; McNamara, K. L.; Hechter, R.; Lachicotte, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11016. (b) Gagliardo, M.; Rodriguez, G.; Dam, H. H.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Havenith, R. W. A.; Coppo, P.; De Cola, L.; Hartl, F.; Van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2143.
- (a) Ohff, M.; Ohff, A.; Van der Boom, M. E.; Milstein D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687. (b) Lee, H. M.; Zeng, J. Y.; Hu, C.; Lee, M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6822.
- (a) Rybtchinski, B.; Vigalok, A.; Ben-David, Y.; Milstein D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406. (b) Van der Boom, M. E.; Kraatz, H. B.; Hassner, L.; Ben-David, Y.; Milstein D. *Organometallics* **1999**, *18*, 3873. (c) Rybtchinski, B.; Milstein D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4528. (d) Van der Boom, M. E.; Liou, S. Y.; Ben-David, Y.; Vigalok, A.; Milstein D. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 625. (e) van der Boom, M. E.; Liou, S.; Shimon, Linda J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4015. (f) Soro, B.; Stoccoro, S.; Minghetti, G.; Zucca, A.; Cinellu, M. A.; Manassero, M.; Gladiali, S. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1879. (g) Weng, W.; Parkin, S.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2006**, *25*, 5345.
- (a) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750. (b) Albrecht, M.; Rodriguez, G.; Schoenmaker, J.; van Koten, G. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3461.
- (a) Steenwinkel, P.; Gossage, R. A.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 759. (b) Guillena, G.; Knuthof, C. A.; Casado, M. A.; Egmond, M. R.; van Koten, G. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *668*, 3.
- (a) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759. (b) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020. (c) Creaser, C. S.; Kaska, W. C. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, L325. (d) Rimmel, H.; Venanzi, L. M. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, C6. (e) Bennett, M. A.; Jin, H.; Willis, A. C. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 249. (f) Kraatz, H.-B.; Milstein, D. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 223. (g) Gagliardo, M.; Havenith, R. W. A.; van Klink, G.; van Koten, G. *J. Organometal. Chem.* **2006**, *691*, 4411. (h) Poverenov, E.; Leitius, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 5937.
- (a) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837. (b) Benito-Garagorri, D.; Bocokic, V.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 3817.
- (a) Goldman, A. S.; Roy, A. H.; Huang, Z.; Ahuja, R.; Schinski, W.; Brookhart, M. *Science*, **2006**, *312*, 257. (b) Takenaka, K.; Minakawa, M.; Uozumi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12273.
- (a) Seul, J. M.; Park, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1153. (b) Ryu, S. Y.; Kim, H.; Kim, H. S.; Park, S. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 194. (c) Park, S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 132. (d) Park, S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 1410. (e) Park, S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 15.
- (a) Hoogervorst, W. J.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Emsting, J. M.; Elsevier, C. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 4550. (b) Vila, J. M.; Gayoso, M.; Pereira, T.; López Torres, M.; Fernández, J. J.; Fernández, A.; Ortigueira, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 165. (c) Fossey, J. S.; Richards, C. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 5259.
- (a) Hoogervorst, W. J.; Elsevier, C. J.; Lutz, M.; Spek, A. L. *Organometallics* **2001**, *20*, 4437. (b) Hoogervorst, W. J.; Koster, A. L.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Elsevier, C. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 1161. (c) Oakley, S. H.;

- Coogan, M. P.; Arthur R. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 2285.
13. Perrin, D. D.; Armarego, L. F. "Purification of Laboratory Chemicals", Pergamon Press, **1988**.
14. Mataka, S.; Liu, G.; Sawada, T.; Kurisu, M.; Tashiro, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1994**, *67*, 1113.
15. Mataka, S.; Liu, G.; Sawada T.; Tori-i, A.; Tashiro, M., *J. Chem. Research, Syn*. **1995**, *10*, 410.
16. Brooke, L. S.; Brookhart, M.; Alison, M. A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
-