

## 리간드 ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}$ )와 트랜스-비스(트리페닐포스핀) 팔라듐(II)과 니켈(II) 착물들에 대한 전자적구조와 전기화학적 연구

崔七男\* · 丁梧鎮 · 金世寧

조선대학교 화학과

(1991. 5. 24 접수)

### Electronic Structure and Electrochemistry of Complexes Trans-bis(tri-phenyl phosphine) Palladium(II) and Nickel(II) with Ligands ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{Cl}^-$ and $\text{CO}$ )

Chil Nam Choe\*, Oh Jin Jung, and Se Bong Kim

Department of Chemistry, Chosun University Kwangju 501-759, Korea

(Received May 24, 1991)

**요약.** 착물들의 자기성과 스펙트라의 성질은  $d$  궤도 함수의 퇴화에 대한 분열과 자외선 가시 분광학적 방법으로 비수용액 속에서 조사하였다.  $10Dq$ 의 에너지 크기는 착물들의 스펙트라와 결합에너지 그리고 스핀상태로부터 얻어졌다. 전기화학적 거동은 순환전압 전류법에 의해 측정하였다. 이들의 환원 피크는  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  착극으로  $20 \text{ mV/s}$ 에서  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{II})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 는  $E_{p1} = -1.32 \text{ V}$ ,  $E_{p2} = -1.56 \text{ V}$ 이고 그리고  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{II})\text{Cl}_2$ 에서는  $E_{p1} = -1.74 \text{ V}$ ,  $E_{p2} = 1.88 \text{ V}$ 로 일전자 비가역적인 과정이었다. 그러나  $\text{Ni}^{2+}$  착물에서는 환원성으로 되지 않았다.

**ABSTRACT.** The ability to account for magnetic and spectra properties of complexes was investigated for the splitting of the degenerate  $d$ -orbitals and with nonaqueous solution by UV/vis-spectrophotometric method. The correlation of the magnetitude of  $10Dq$  obtained from the spectra, the pairing energy, and the spin state of the complexes. The electrochemical behavior of complexes were investigated by the use of cyclic voltammetry in aprotic media. These reaction peak of  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{II})(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{II})\text{Cl}_2$  were irreversible one-electron processes at peak  $E_{p1} = -1.32 \text{ V}$ ,  $E_{p2} = -1.56 \text{ V}$  and  $E_{p1} = -1.74 \text{ V}$ ,  $E_{p2} = -1.88 \text{ V}$  of these complexes vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , but nickel complexes were not to be reducible.

### 서 론

$d^8$ 의 전자배치를 하고 있는  $\text{Pd}^{+2}$ 나  $\text{Ni}^{+2}$ 가 이루는 착물들은 반응속도나 열역학적으로 안정성이 없는 것으로 알려져 있으며 이들의 대칭구조와 이성질화 및 반응기구 등에 대한 연구도<sup>1</sup> 다소 이루어져 있다.

팔라듐아세테이트는 비닐아세테이트 합성의 촉매로써,  $\text{PdF}_2$ 에서  $\text{Pd}^{+2}$ 는 수용액속에서 상자기성이나,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 는 반자기성으로 사각평면채임을 밝히고 있다<sup>2</sup>.

일반적으로  $\text{Pd}^{+2}$ 와  $\text{Pt}^{+2}$  착물들은 평면체로 4~5

배위자의 반자기성이다. 또 이들은  $\text{ML}_4^{+2}$ ,  $\text{ML}_6\text{X}^{+1}$ ,  $\text{cis-trans-ML}_2\text{X}_2$ ,  $\text{MLX}_3^{-1}$ 와 그리고  $\text{MX}_4^{-2}$ 와 같은 형태로 나타내고 있다<sup>3</sup>.

한편  $\text{trans-Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2$  착물들은 주계리간 드린 아세테이트와 카르복실레이트의 작용에 의해서 황색착물들이 만들어지며 이들로부터 스펙트라의 이색성과 전기전도성도 알 수 있다.  $\text{Rh}^{+1}$ 와  $\text{Ir}^{+1}$ 의  $d^8$ 전자배열은 사각평면체이고, low-spin 착물로써  $\text{Pd}^{+2}$ 와  $\text{Pt}^{+2}$ 가 일치하는 등전자적 구조를 가진다.

또한 사각평면체형은 반자기성이고 사면체형은 상자기성이다.

이것은 착물들이 용액속에서 이성질 현상으로 인한 것이며, 이는 곧 착물들이 *d*-오비탈의 흡수스펙트럼이 다르게 나타나는 원인이라고 밝혀주고 있다.<sup>5</sup>

따라서 본 연구에서는 사각평면체형(squar-planar)으로 알려져 있다.  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)(CH_3COO)_2$ ,  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$ 와  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(II)Cl_2$ ,  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O)(CO)_2$  착물들로부터 금속과 리간드간의 결합에 의한 전자흡수에너지, 결합성, 자기성, 결정장분리에너지와 배도함수의 형성 그리고 이들의 산화-환원성을 밝히고자 하였다.

### 실 험

**리간드 및 착물합성.** 실험에 사용한 모든 시약들은 특급을 사용하였으며, 용매로 사용한 DMF는 사용전에 150 ml에 2~3 g의  $P_2O_5$ 을 가하여 진공증류를 반복하여 수분의 함량이 0.03% 이하임을 확인하고 사용하였다. 시료로 사용한 Bis-(triphenylphosphine)palladium(II)acetate와 Bis-(triphenylphosphine)palladium(II)chloride 그리고 Bis-(triphenylphosphine)nickel(O)dicarbonyl과 Bis-(triphenylphosphine)nickel(II)chloride 착물들의 합성은 문헌<sup>6,7</sup>에 의하여 합성하였다.

합성한 모든 착물들의 순도는 IR, 녹는점 측정 및 원소분석을 통해 확인 후 사용하였으며 이를 Table 1에 나타내었다.

**기기 및 장치.** 녹는점은 Yamato melting apparatus Model MP로 적외선 스펙트럼은 KBr 원판법을 이용한 shimadzu IR-visible의 전자흡수스펙트럼 측정은 Beckmann DU-68 분광광도계를 사용하였다. 원소분석은 Yanaco C·H·N·MT-3와 Perkin-Elmer Model 603-Analyzer를 사용하였다.

전기화학적 측정은 PARC Model-303 static mercury dropping electrode(SMDE)를 PARC Model-264A Polarographic Analyzer에 연결하여 PARC Model RE-0089 X-Y recorder로 순환전압전류곡선을 얻었다.

또한 자화율의 측정기로는 V·S·M(Vibrating Sample Magnetometer) E. G & G Model 155(V·S·M)을 사용하였다.

**전기전도도 측정.** 전기전도도는 Cole-parmer conductometer 1481-90 ( $K=10.0$ )를 사용하여 측정하였다.  $Pd^{+2}$ 와  $Ni^{+2}$  착물들의 FMD 용매 중에서 몰전도도는 다음식<sup>8</sup>에 의해 구하였다.

$\Lambda_M = (K \times 100) / (R \times m)$  여기서  $K$ 는 용기상수이고  $R$ 는 저항이며  $m$ 은 몰농도이다. 위식으로부터 계산한 착물들의 몰전도도 값을 Table 1에 나타냈으며 이미 알려진 착물들의 몰전도도와 비교하므로써<sup>9</sup> 비이온성임을 알 수 있었다.

### 결과 및 고찰

**결정장분리.**  $d^8$ 의 전자배치를 갖는  $Pd^{+2}$ 와  $Ni^{+2}$  상태의 착물에서 분광학적 방법<sup>10</sup>으로  $ML_2X_2$  형태인 사각평면체(squar-planar)임을 근거로<sup>11,12</sup>, 본 실험에서 사용한  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)(CH_3COO)_2$ ,  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$ 와 그리고  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O)(CO)_2$ ,  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(II)Cl_2$ 를 잘 정제된 DMF 용액에 용해시켜 UV-visible 스펙트럼으로부터  $[\lambda_{max}(\epsilon M^{-1} cm^{-1})]$ 는  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)(CH_3COO)_2$ : [306(23880)], [325(235000)], [407(20600)],  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$ : [34922920], [384(22320)], [480(204000)],  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O)(CO)_2$ : [354(24280)], [384(22320)], [(478(20440)],  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(II)$

Table 1. Analytical data of metal complexes

Complexes	Metal (%)		C (%)		H (%)		M.P (°C)	Color	$\Lambda_M$
	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd	Found			
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)(CH_3COO)_2$	14.20	14.21	64.13	64.15	4.84	4.84	134~136	dark-red	17.0
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$	15.16	15.15	61.54	61.52	4.31	4.32	109~110	yellow-brown	10.0
$[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O)(CO)_2$	9.18	9.18	71.41	71.40	4.73	4.81	206~209	yellow	24.0
$[(C_6H_5)_3P]_2Ni(II)Cl_2$	8.97	8.97	66.08	66.02	4.62	4.63	160~170	white	22.0

$\Lambda_M$ =(Molar conductivity) measured at a concentration of 0.001 M in dimethylformamide at 25°C.

$\text{Cl}_2$ : [289(24220)], [341(23180)], [344(23120)]이였다.

위의 결과로부터  $d^8$  orbital가 들뜬상태에서 에너지전환 도표를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이  $d^8$  orbital이 들뜬상태에서 에너지전환 준위를 가장 낮은 진동자로부터 가장 높은 진동자의 흡수띠를 각각  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ 로 나타내었다.

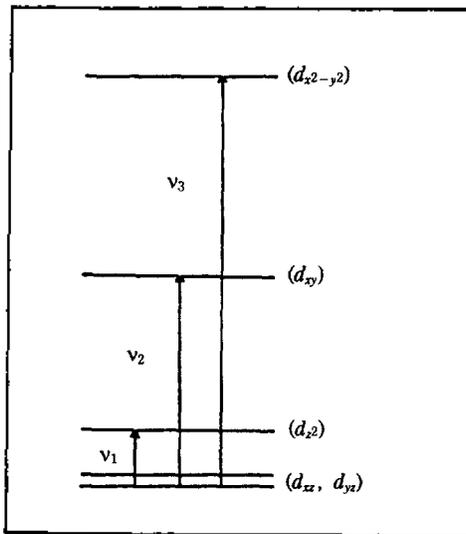


Fig. 1. Energy level diagram in complexes ( $d^8$ -orbital) transition to excited states.

Table 2. Parameters for crystal field splittings,  $P$  and electron pairing energies,  $Q$ , for transition metal ions (energies in  $\text{cm}^{-1}$ )

Complex	$P$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ligands ( $X_2$ )	$Q$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$10 Dq$ ( $\text{kJ/mol}$ )	$B$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\beta$	$\mu_{eff}$ (B.M.)	Observed-spin
$\text{LdL}_2$	24340	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	23880	285.6	961.3	0.612	0.608	low
			23500	281.1				
			20600	246.4				
	24040	$\text{Cl}^-$	22920	274.2	1064.0	0.677	0.827	low
			22320	266.9				
			20400	244.0				
$\text{NiL}_2$	24300	$\text{CO}$	24280	290.4	981.3	0.612	0.261	low
			22320	266.9				
			20440	244.5				
	24260	$\text{Cl}^-$	24220	289.7	1464.0	0.914	0.966	low
			23180	277.3				
			23120	276.6				

$P$ : metal frequency ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $Q$ : complex frequency ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $B$ : interelectronic repulsion parameter,  $\beta$ : nephelauxetic,  $\mu_{eff}$ : magnetic moment,  $10 Dq$ : energy, L:  $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_2$ .

타내었다.

$\text{ML}_2\text{X}_2$  착물이 어떤 spin 착물(low and high)인지를 알아볼 목적으로 이들의 진동자수(frequency number)를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

$\text{Pd}$ 와  $\text{Ni}$  금속이온의 진동자수  $v_1$ ,  $v_2$  그리고  $v_3$ 의 값  $P(\text{cm}^{-1})$ 와 이들 금속과 결합하는 착물들의 진동자수  $Q(\text{cm}^{-1})$ 값이 사각평면형 착물에서 각각  $v_1$ ,  $v_2$  그리고  $v_3$ 로 3개의  $d-d$  전이가 나타났다. 여기서  $P$ 와  $Q$ 는 Fig. 1에서  $d$ -orbital이 energy splitting될 때  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  사이에 에너지 크기를 나타낸다.

Table 1에서 금속의 전자쌍 형성에너지  $P(\text{cm}^{-1})$ 와 착물의 결정성장분열에너지  $Q(\text{cm}^{-1})$ 값들을 비교하여 spin-orbital을 결정하였다<sup>13,14</sup>. 금속  $\text{Pd}^{+2}$ 에서는  $(d_{x^2-y^2}) - (d_{xy})$ 가  $300 \text{ cm}^{-1}$  ( $3.59 \text{ kJ/mol}$ )이고,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{II})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 는  $380 \text{ cm}^{-1}$  ( $4.55 \text{ kJ/mol}$ ),  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{II})\text{Cl}_2$ 는  $600 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.18 \text{ kJ/mol}$ )로 나타났으며, 그리고  $\text{Ni}^{+2}$ 에서는  $(d_{x^2-y^2}) - (d_{xy})$ 는  $40 \text{ cm}^{-1}$  ( $0.48 \text{ kJ/mol}$ )일 때  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{O})(\text{CO})_2$ 는  $1260 \text{ cm}^{-1}$  ( $15.07 \text{ kJ/mol}$ )이며,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{II})\text{Cl}_2$ 는  $1,040 \text{ cm}^{-1}$  ( $912.44 \text{ kJ/mol}$ )로 나타났다.

이들 두 금속이온의  $P$ 값과 착물들의  $Q$ 값을 비교해 보면 이들 모든 값들이  $P$ 의 값에 비해  $Q$ 값이 더 크게 나타나는 사실로 미루어볼 때, 이들 두 착

물들은 low-spin 착물임이 확실하다. 위의 사실을 입증하기 위하여 각 착물들이 나타내는 최대 흡수 락로부터 진동자수의 에너지값을 계산하였다. 착물들의 최대 흡수 락이 나타내는 진동자수  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)(CH_3COO)_2$  23,880  $cm^{-1}$ 에서 68.27 kcal/mol 이고  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$ 는 22,920  $cm^{-1}$ 에서 65.52 kcal/mol이며 그리고  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O)(CO)_2$ 는 23,580  $cm^{-1}$ 에서 67.41 kcal/mol이고  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(II)Cl_2$ 가 24,220  $cm^{-1}$ 에서 69.24 kcal/mol로 나타났다.

Huheey<sup>14</sup>와 Basolo<sup>15</sup> 등이 착물들에 대한 결정장 이온화에너지 값에 의한 계산에 따르면 착물의 결정장분리 안정화에너지값이 30 kcal/mol 이하에서는  $d-d$  transition charge transfer의 결정장 분리에너지가 작아서  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  궤도함수로 약한장의 전자스핀 배열이 형성된다. 따라서 위에서 얻은 모든 값들은 30 kcal/mol보다 큰 값으로 나타났으며 이 값은 결정장분리에너지가 커서 결정장은 센장으로써  $d_{xy}$  궤도함수에 2개의 spin이 짝을 짓게되므로 반자기성의 낮은 spin 착물이 형성된다. 위에서 실험적으로 얻어진 모든 결정장분리에너지( $C \cdot F \cdot S \cdot E$ ) 값이 30 kcal/mol의 값에 비해 훨씬 더 큰 값으로  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  궤도함수로 charge transfer transition이 일어난다. 따라서 이들은 결정장에너지 분리가 크므로 전자들은 강한장의 형태로  $d_{xy}$ -orbital에 짝을 지어 반자기성을 나타냈다.

**자기장의 성질.** 위의 사실로부터 자기성을 확인하기 위하여<sup>15</sup> 자기화의 값을 측정하였다. 이들의 값 (magnetization value:  $\chi_M$ )은  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)(CH_3COO)_2$ , (0.1),  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$ (0.143),  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O)(CO)_2$ (0.013) 그리고  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(II)Cl_2$ (0.256) emu/g이었다.

이로부터, magnetic susceptibility/mol로 전환시키면,  $\chi_M^{Corr} = N\mu_{eff}^2/3kT$  ( $\mu_{eff}$  = magnetic moment,  $N$ : Avogadro 상수,  $k$ : Boltzmann 상수)의 Curie's 법칙에 의하면 Curie 상수  $C = N(\mu_{eff})^2/3k$ 은 온도에 반비례한다. 그러므로 실험에서 측정된  $\chi_M$ 값으로부터 이온 1개당의 자기 moment  $\mu_{eff} = (3k/N)^{1/2} \cdot (\chi_M^{Corr} \cdot T)^{1/2}$  즉 ( $\mu_{eff} = 2.83$ ) ( $\chi_M^{Corr} \cdot T$ )<sup>1/2</sup> 식으로 계산된다. 위의 식으로부터 계산한( $\mu_{eff}$ )의 값들은  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)(CH_3COO)_2$ (0.608 B.M.),  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$ (0.827 B.M.),  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O)(CO)_2$ (0.261 B.M) 그리고  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(II)Cl_2$ (0.966 B.M)이었다.

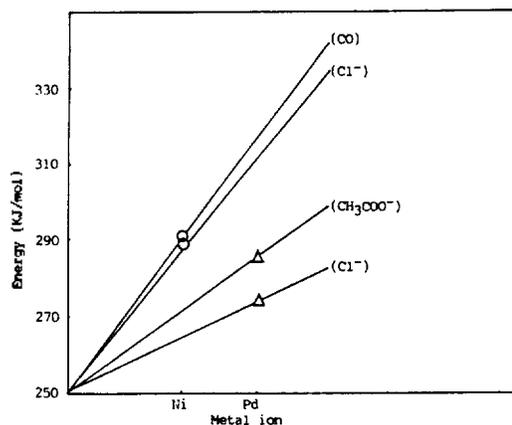


Fig. 2. Effect of ligands on magnitude of ligand field strength(10 Dq).

$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$ (0.827 B.M.),  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(O)(CO)_2$ (0.261 B.M) 그리고  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(II)Cl_2$ (0.966 B.M)이었다.

이 값들은 부대전자 1개를 가지고 있을 때,  $\mu_{eff} = 1.73$  B.M과 비교해 보면 모두 반자기성 낮은 스핀 착물로 생각된다. 위의 사실들은 제2와 3의 전이금속 원소들이 거의 낮은 스핀착물들을 형성한다고 하는 Basolo<sup>5</sup>와 Gillard 등<sup>15</sup>이 밝힌 사실과 잘 일치하고 있다.

**리간드장의 세기.** 금속에 결합하는 리간드들의 결합세기를 알아보기 위하여  $Pd^{+2}$ 와  $Ni^{+2}$ 가 이루는 착물들의 energy 준위를 UV-visible spectrum으로부터 얻었다.

이들의 최대흡수 락로부터 얻은 결과를 Table 2에 종합하였고, 리간드장의 세기를 비교하기 위하여 이들의 energy값을 계산하여 Fig. 2에 나타내었다. Pd(II)에  $CH_3COO^-$ 가 결합한 착물은 23,880  $cm^{-1}$ 에서 최대흡수 락을 나타냈으며 이로부터 결합에너지값이 285.6 kJ/mol이었고,  $Cl^-$  결합에서는 22,920  $cm^{-1}$ 에서 274.2 kJ/mol로 얻어졌다. 또 한편 Ni(O)에 결합하는 CO 착물은 24,280  $cm^{-1}$ 에서 결합에너지가 290.4 kJ/mol이었고 크로로착물은 24,220  $cm^{-1}$ 에서 289.7 kJ/mol로 얻어졌다. Fig. 2로부터 알 수 있듯이 이들 두 금속과 리간드가 이루는 결정장의 세기를 비교해 보면 팔라듐에 결합하는 두 리간드의 세기는  $CH_3COO^- > Cl^-$ 이고 니켈에서는  $CO > Cl^-$ 의 순서로 나타났다. 위의 사실로부터 알 수 있는 것은

서로 다른 금속이 동일리간드에 결합할 때 결합세기가 원자번호가 작은 쪽이 더 크게 나타났다. 이와 같은 실험적 결과가 Huheey<sup>14</sup>와 Graddon<sup>16</sup>의 정의에 따라 결정장의 세기 순서에 잘 일치하고 있었다.

또한 Pd<sup>2+</sup>와 Ni<sup>2+</sup>가 이루는 사각평면체 착물들로부터 가시스펙트럼 측정에서  $(d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow (d_{z^2})$ ,  $(d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow (d_{xy})$ ,  $(d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow (d_{x^2-y^2})$ 의 3개의 *d-d* transition energy band를 얻었고 그리고 전자상호반발계수 및 전자구름팽창계수들을 Table 2에 나타내었다. 위에서 얻은 3개의 에너지전환 때로부터 전자상호 반발 파라미터 B는 다음식<sup>14</sup>에 의하여 계산하였다.

$$15B = v_3 + v_2 - 3v_1$$

Table 2에서 보는 바와 같이  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)$ 에 결합하는  $CH_3COO^-$ 의 파라미터 B는  $961.3 \text{ cm}^{-1}$ 이고  $Cl^-$ 는  $1,064.0 \text{ cm}^{-1}$ 이며, 그리고  $[(C_6H_5)_3P]_2Ni(0)$ 에서는 CO가  $981.3 \text{ cm}^{-1}$ 이며  $Cl^-$ 는  $1,646 \text{ cm}^{-1}$ 로 나타났다.

위의 값들로부터 보면  $CH_3COO^-$ 는  $Cl^-$ 보다 이온반발력이 더 적었고 CO도  $Cl^-$ 보다 더 적은 값을 보여주었다. 위와 같은 사실로부터 팔라듐에 결합한 리간드의 세기가  $CH_3COO^- > Cl^-$  순이고 니켈과의 결합에서는  $CO > Cl^-$ 로 나타났으며 이는 다시말해서  $CH_3COO^-$ 가  $Cl^-$ 보다 그리고 CO는  $Cl^-$ 보다 이온반발력이 작다는 사실을 의미하고 있다. 또한 이런 사실들은 금속과 리간드간의 착물형성에 있어 금속

주위에 전자들이 편재화나 혹은 비편재화 현상으로 본다. 그리고 전자구름팽창효과와 이온반발력도 착물형성에 영향을 주는 것으로 밝혀졌다<sup>17</sup>.

그러므로  $\beta$ (전자구름팽창계수)값의 크기로부터 금속주위에 퍼져 있는 전자들이 편재화나 비편재화의 현상으로 나타나게되며, 그 값이 아무리 커도 1을 넘을 수 없고 그 값이 작을수록 금속과 리간드사이에는 편재화현상으로 나타나 공유성이 큰 결합이라고 Coople<sup>18</sup>는 말하였다. 여기서  $\beta$ 는 다음식에 의하여  $\beta = [\text{Complex}]/[\text{Free ion}]$  진동자수의 비로부터 얻었다.

이와 같은 사실로부터 Gregory 등<sup>19</sup>은 nickel-thioether 착물에서  $\beta = 0.7$ 로 얻어졌으며 이것과 결합하는 amine 착물로부터는 0.9를 얻어 그 공유결합도가 작음을 제시하였다. 이런 사실로부터 Table 2에서 금속과 리간드간의 공유결합도를 비교해 보면 팔라듐에 결합하는  $CH_3COO^-$ 가 0.612이고  $Cl^-$ 는 0.677이었으며, 그리고 니켈에 결합한 CO와  $Cl^-$ 는 각각 0.612와 0.914로 얻어졌다. 이로부터 팔라듐에 결합하는  $Cl^-$ 가  $CH_3COO^-$ 에 비해 편재화현상으로 나타났고 니켈에서는 CO에 비해  $Cl^-$ 가 더욱 더 비편재화현상으로 나타났다. 그러므로 니켈착물이 팔라듐 착물에 비해 공유결합도가 낮았다. 위의 사실들을 종합해 보면, 금속과 리간드사이의 전자배열이 전자구름팽창효과로부터 전자와 전자의 반발이 감소되는 것은 전자사이의 거리가 가까워져 분자형성의 크기가 증가하게 된다. 그러므로 넓은 공간에서 금속전자들이 비편재화 할 수 있는 리간드는

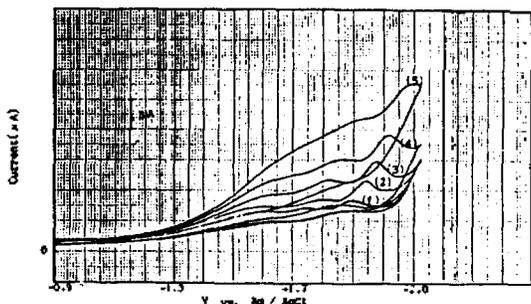


Fig. 3. Cyclic voltammograms for the reduction process of 1 mM  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)(CH_3COO)_2$  in DMF (0.1 M  $LiClO_4$  supporting electrolyte) at SMDE; (1). 20 mV/sec; (2). 50 mV/sec; (3). 100 mV/sec; (4). 200 mV/sec; (5). 500 mV/sec.

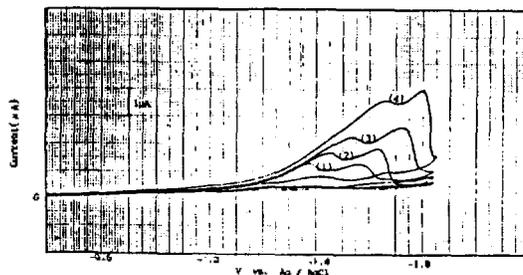


Fig. 4. Cyclic voltammograms for the reduction process of 1 mM bis(triphenylphosphine)palladium(II)chloride in (0.1 M  $LiClO_4$  supporting electrolyte) at SMDE; (1). 20 mV/sec; (2). 50 mV/sec; (3). 100 mV/sec; (4). 200 mV/sec.

$d$  궤도함수에서  $\pi$  결합의 편재화나 비편재화가 가장 효과적으로 나타날 것이라 예상된다.

**전기화학적성질.** Fig. 3와 Fig. 4는 C.V 방법에 의하여 얻어졌으며, 각 주사속도( $v^{1/2}$ )에 따른 음극의 환원전류( $i_{pc}$ )와의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림으로부터 각 주사속도의 재공급에 의한 값을 계산하여 Table 3에 나타내었다. Fig. 5에서 처럼 음극의 환원전류는 직선으로 주어졌으며 이는 Nevin 등<sup>20</sup>의 정의에 따라 확산제적인 환원과정임을 알 수 있었다.

또 이들의 환원과정에서  $i_{pc}$ 의 couple인  $i_{pa}$ 가 주어지지 않으므로써 비가역과정<sup>21</sup>으로 일어남을 알았

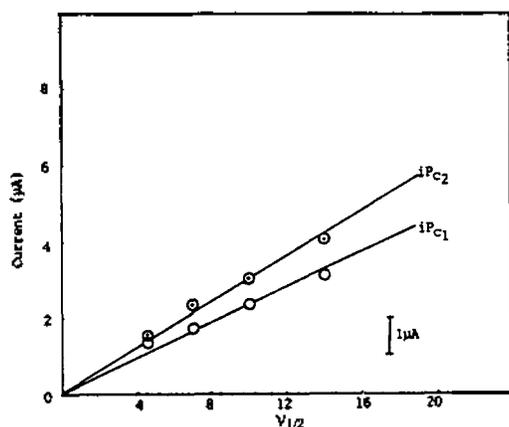


Fig. 5. Plot of the peak current vs. the square root of the scan rate; cyclic voltammogram for the first and second reduction process of 1 mM  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)(CH_3COO)_2$  in DMF(0.1 M LiClO<sub>4</sub> supporting electrolyte).

다.

Table 3으로부터  $i_{pc}/v^{1/2}$ 값들을 보면  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)(CH_3COO)_2$ 가 제 1단계 환원과정에서 0.31, 0.24, 0.23, 0.21이었고, 제 2단계 환원과정에서는 0.36, 0.33, 0.29, 0.27로 나타났다. 또  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$ 의 제 1단계 환원과정에서 0.29, 0.24, 0.23, 0.25였으며 제 2단계 환원과정에서는 0.29, 0.25, 0.26, 0.28로 얻어졌다. 위의 모든 값들을 보면 제 1단계 환원과정( $i_{pc1}$ )이나, 제 2단계 환원과정( $i_{pc2}$ )에서 얻어진 값들을 보면  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$ 에서도  $i_{pc1}$ 과  $i_{pc2}$ 의 값은 일정하지 않았으며,  $[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$ 에서도  $i_{pc1}$ 과  $i_{pc2}$ 의 값들도 모두 일정하지 않았으므로 이와 같은 사실은 이들의 환원과정이 비가역적이라 믿어진다.

## 결론

$Pd^{2+}$ 와  $Ni^{+2}$ 에 중성 및 음이온이 결합한 착물들은 모두가 전기의 비전도성 물질이었다. 이들 모든 착물들은 magnetic susceptibility 측정값이 반자기성의 낮은 스핀 착물임을 알았다.

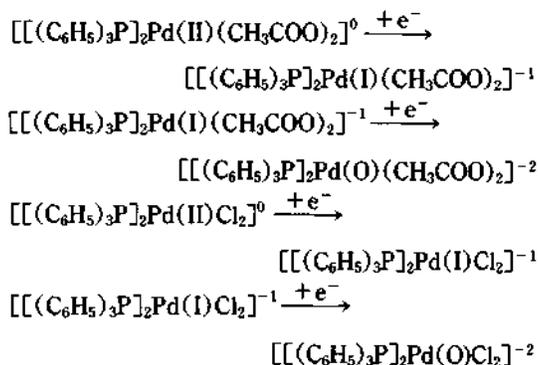
또한 리간드장의 세기는  $Pd^{+2}$ 에서  $CH_3COO^- > Cl^-$ 이고,  $Ni^{+2}$ 에서는  $CO > Cl^-$ 로 나타나며, 동일리간드에서는 금속의 원자번호가 작은 쪽이 더 강하게 결합하였다. 리간드의 반발력은 위의 리간드장 세기와 정반대로 나타났다. 착물들의 전자구름팽창계수로부터 그 최대의 값이  $\beta=1$ 이라고 할 때 이것과 이들의 값을 비교해 보면 localize보다는 delocalize 현상으로 볼 수 있다. 특히  $Ni^{+2}$ 에 결합하는  $Cl^-$ 은

Table 3. Electrochemical data for bis-(triphenylphosphine)palladium(II)acetate and bis-(triphenylphosphine)palladium(II)chloride complexes in dimethylformamide

Complexes	Sweep rate (mV/sec)	$-E_{pc1}$	$-E_{pc2}$	$i_{pc1}$	$i_{pc2}$	$i_{pc1}/v^{1/2}$	$i_{pc2}/v^{1/2}$
		(V)		( $\mu A$ )		$(\mu A \cdot v^{1/2})/(v^{1/2})$	
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)Cl_2$	20	1.38	1.56	1.3	1.3	0.29	0.29
	50	1.46	1.64	1.7	1.8	0.24	0.25
	100	1.54	1.73	2.3	2.6	0.23	0.26
	200	1.66	1.81	3.6	4.0	0.25	0.28
$[(C_6H_5)_3P]_2Pd(II)(CH_3COO)_2$	20	1.74	1.88	1.4	1.6	0.31	0.36
	50	1.79	1.94	1.7	2.3	0.24	0.33
	100	1.83	1.97	2.3	2.9	0.23	0.29
	200	1.86	2.02	3.0	3.8	0.21	0.27
	500	1.94	2.10	4.4	5.6	0.20	0.25

더욱 더 그 현상이 심하게 나타났으며, 이는 이온 반발력이 크기 때문이라 믿어진다.

전기화학적 측정에서 Pd 착물들은  $i_{ps}=0$ 로 비가역성임을 알았고  $i_{ps}/v^{1/2}$ 의 값이 주사속도에 무관하게 일정하므로 이 착물들은 확산에 의한 환원과정이었으며, 단계적 환원반응은 다음과 같다.



### 인 용 문 헌

1. S. Kawaguchi, *Inorg. Chem.*, **16**, 1730 (1977).
2. *Ibid.*, **17**, 910 (1978).
3. F. H. Jardine and D. H. Williamson, *J. Chem. Soc.*, **2**, 1711 (1966).
4. A. Wojcicki and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 525 (1961).
5. F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reaction", John Wiley and Sons, 428 (1968).
6. B. R. James, *Adv. Organomet. Chem.*, **17**, 319 (1979).
7. W. M. Beck, J. C. Calabrese, and N. D. Kottmair, *Inorg. Chem.*, **18**, 176 (1979).
8. G. S. Hamonond, D. C. Nonhebel, and C. S. Wu, *Inorg. Chem.*, **2**, 73 (1963).
9. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 2nd Ed., Harper and Row, New York, 334 (1978).
10. K. Wieghardt, H. J. Raabe, and C. Kruger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 1101 (1986).
11. Y. Iida, *Bull. Chem. Soc., Japan.*, **44**, 2564 (1971).
12. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons, New York, 432 (1976).
13. A. J. Hall and D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1403 (1977).
14. J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry", Harper and Row, New York, 372~450 (1983).
15. R. D. Gillard and J. A. McCleverty, "Comprehensive Coordination Chemistry", Geoffrey Wilkinson, Pergamon Press, 1, 274 (1987).
16. D. P. Graddon, "An introduction to Coordination Chemistry", Pergamon Press, 28 (1961).
17. W. N. Setzer and D. G. Van Derveer, *Inorg. Chem.*, **29**, 2680 (1990).
18. S. R. Cooper, S. C. Rawle, J. R. Hartman, E. J. Hints, and G. A. Adams, *Inorg. Chem.*, **27**, 1209 (1988).
19. Gregory J. Grant, Carolyn D. Grant and William N. Setzer, *Inorg. Chem.* **30**, 353 (1991).
20. W. A. Nevin, M. R. Hempstead, W. Liu, C. C. Leznoff, and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, **26**, 572 (1987).
21. R. O. Terrence, J. N. Toole, B. P. S. Younathan, and J. M. Thomas, *Inorg. Chem.*, **28**, 3925 (1989).