

나노크기의 카르복실레이트 은(I) 카벤 착체 화합물의 합성 및 특성

정 민 철

삼성정밀화학연구소 전자재료팀
(2002년 3월 27일 접수, 2002년 6월 10일 채택)Synthesis and Characterization of Nano-sized Carboxylato
Silver carbene Complexes

Min-Chul Chung

Electronic Materials Team, Samsung Fine Chemical, R & D Center, Daejeon 305-380, Korea
(Received 27 March 2002; accepted 10 June 2002)

요 약

본 연구에는 은 carboxylate 착체와 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidenes 배위자와의 반응으로부터 다양한 은 착체화합물 (착체 **1-5**)을 얻었다. 합성된 착체는 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR, UV, 원소분석을 통해 특성을 파악하였다. 특히 착체 **2**는 X-ray 결정구조해석을 통해 분자구조를 알 수가 있었다. 얻어진 착체 **2**는 단분자 구조를 보였고, carboxylates가 은 원자를 중심으로 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene 배위자와 동일 평면상에 존재하고, carboxylates 배위자는 은 원자에 비대칭으로 존재함을 알 수가 있었다. 그리고 착체 **2**의 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene중 carbenenic 탄소원자의 화학이동은 free-1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene 보다 34.5-39.7 ppm 정도 고자기장쪽으로 이동됨을 알 수가 있었다.

Abstract – The complexes of (carboxylato) Ag(I) (1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidenes) (complexes **1-5**) were prepared by the reaction of silver carboxylates with 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidenes as ligands. The products were characterized by $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR, UV and elemental analysis. Especially complex **2** consisted of the monomeric units arranged on the same plane on the basis of the result for X-ray crystallographic analysis. The oxygen in carboxylates moiety is asymmetric with respect to silver atom. In the ^{13}C -NMR spectrum, the carbenenic carbon atom in the complexes is shifted upfield by ca. 34.5-39.7 ppm.

Key words: Silver, 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-ylidene, Carboxylates

1. 서 론

카르복실산은 대부분 금속원자의 배위자로 많이 사용되어 왔다[1]. 그러나 carboxylates 은 착체는 일반적인 유기 용매에 잘 녹지 않는다. 일반적으로 유기 용매에 10^{-3} 에서 10^{-5}M 정도만 용해된다[2]. 은 carboxylates 착체는 용해도가 낮고, 빛에 민감하게 반응하기에 화학적 특성을 분석하는 것은 상당히 어렵다. 하지만 perfluorocarboxylates 은 착체와 같이 할로겐이 치환된 탄화수소화합물 유도체 착체는 이러한 법칙에서 예외적이다[3]. 은 carboxylates 착체의 일반적인 배위구조는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 두개의 은 원자 사이를 carboxylates가 가교 역할 하여 8 환 고리 구조로 형성하고 있는 형태이다[4].

은 carboxylates 착체의 용해도는 결정격자 내에서 이웃하는 8환 고리 이량체 화합물내 은 원자와 carboxylates 산소 원자 사이의 상호작용에 의해 달라지며, 은 원자와 이웃하는 산소와의 결합거리($\text{Ag}-\text{O}_{\text{이웃}}$)는 약 2.4-2.7 Å 정도이다[4]. 그리고 carboxylates가 결합된 은 착체에 중성

배위자를 배위시키면, 은에 배워된 중성 배위자가 carboxylates 은 착체끼리의 상호작용을 방해함으로써 이량체 은 착체(dimeric silver complex) 형성을 어렵게 하여 유기용매에 잘 용해되게 만든다. 또한 carboxylates의 치환기가 긴 알킬 사슬을 갖는 경우에도 긴 사슬이 8환 고리 화합물의 재배열에 영향을 주어 착체의 용해도를 증가시킨다. Carboxylates의 알킬 사슬의 길이가 짧은 은 착체에 사용된 전자 주개 성분으로는 아민[5], 프탈라진(phthalazine)[6], 그리고 포스핀(phosphines)화합물이 한 개[7] 또는 2개가 배워된 착체[8], 크라운 에테르가 배워된 착체[9]에 대해서는 보고되었다.

최근에 Brammer와 Burgard 등[10]은 carboxylates 은 착체에 ditopic 배위자(예: 1,4-diazabicyclooctane, tetramethylpyrazine, pyrazine)가 배워된 화합물의 경우 Fig. 2에 나타난 바와 같이 이량체 은 착체가 자가조립(self-assembly)에 의해 2D-network 구조를 갖는 화합물로 변화됨을 보고하였다.

본 보고에서 사용된 N-heterocyclic carbene(또는 imidazol-2-ylidene) 화합물은 최근에 Arduengo 등[11]에 의해 발견된 이후 유기화학자 및 유기금속화학자들에 의해 imidazol-2-ylidene에 대한 실험과 이론적 새로운 연구가 진행되어 왔다. 특히 imidazol-2-ylidene 화합물은 기저상

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ruthenium@korea.com

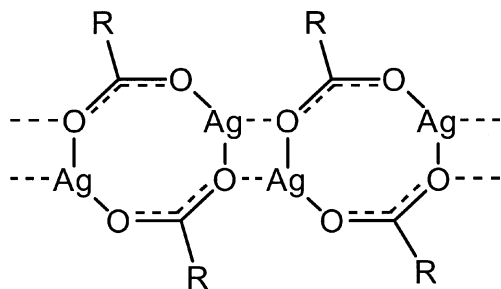


Fig. 1. Eight membered ring structures of silver carboxylates, and Ag---O bonding interactions between rings.

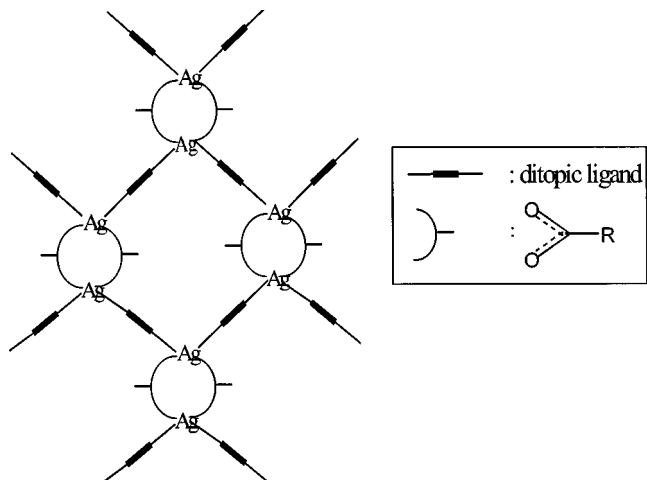


Fig. 2. 2D-network structure of the central $L_2Ag_2(RCO_2)_2$ unit where L is a ditopic ligand.

태에서의 전자구조가 singlet이고, N의 비공유전자쌍 전자를 carbenic 탄소 원자위의 빈 π 궤도로 주기 때문에 안정한 상태로 존재하는 π 전자 계를 이루고 있다. 이러한 친핵 carbene 화합물은 다양한 전이금속에 배위되어 촉매합성에도 사용되었다[12]. 그리고 착체 2의 분자구조는 본문에 앞서 단신으로 보고하였다[13].

본 논문에서는 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene을 전자 주개 성분으로 사용하여 다양한 carboxylates 은 착체에 반응시켜 합성된 착체들의 특성 분석에 대한 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약 및 기기

본 실험에 사용된 tetrahydrofuran(THF), hexane, pentane, CH_2Cl_2 등은 Aldrich사로부터 구입하여 CaH_2 나 Na하의 질소 분위기하에서 정제하여 사용하였다. 그리고 그 이외의 시약은 Aldrich사로부터 구입하여, 정제 없이 사용하였다. NMR용 중수소치환 용매는 Cambridge Isotope사로부터 1 회용으로 구입하여 사용하였다. Imidazol-2-ylidene 화합물[10]과 은 carboxylates 착체는 보고된 문헌에 따라서 합성하였다[2, 4]. 1H / ^{13}C -NMR은 Bruker사의 Advance 300을 사용하였고, FT-IR은 Bomem사의 MB-104 model, UV/VIS spectroscope는 Beckman DU-7500 model을 사용하여 분석하였다. 원소분석은 한국화학연구원 외뢰하여 결과를 얻었다.

2-2. 합성

(acetonato) Silver(I) (1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene) 착체 (1)
1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene(400 mg, 3.22 mmol)을 질소 분

위기 하에서 톨루엔 용매 50 ml를 넣고 교반을 시킨다. 그리고 나서 여기에 1.1 당량의 acetonato silver(591 mg, 3.54 mmol, $M_w=166.92$)를 천천히 넣고 상온에서 약 3시간정도 교반 시킨다. 이때 두 화합물이 반응이 일어남과 동시에 검은색의 고체가 생성된다. 반응 후 주사기 바늘의 머리부분에 4A의 여과지로 감싸고서 일차로 필터하고 나서 연속적으로 celite pad(2 cm×4 cm)를 통과시켜 반응 중에 생성된 미세 dark 고체부분을 제거한다. 얻어진 약간의 dark-yellow 용액부분을 vacuum하에서 용매를 제거한다. 얻어진 약간의 노란색 고체를 CH_2Cl_2 (약 5 ml)에 다시 녹인 후 여기에 헥산 용매를 약 80 ml 정도 천천히 떨어뜨리면, pale-yellow/white의 고체성분을 얻게 된다. 그리고 약 1시간 정도 그대로 방치해 두면, 고체부분은 가라앉고, 상등부분의 pale-yellow 부분은 주사기를 사용하여 제거한다. 그리고 고체부분을 진공 건조시켜 착체 1(844 mg, $M_w=291.11$, 수율=90%)을 얻는다.

1H -NMR(CD_2Cl_2), ppm; 3.67[s, 6H, N(1,3)- CH_3], 2.14[s, 6H, C(4,5)- CH_3], 1.95[s, 3H, O_2CCH_3]

^{13}C -NMR(CD_2Cl_2), ppm; 178.36[s, O-C(O)-Ph], 177.3[s, $C_{carbene}$], 126.1[s, C=C(CH_3)-N], 36.2[s, N- CH_3], 23.2[s, O_2CCH_3], 9.5[s, C=C(CH_3)-N]

FT-IR(KBr), cm^{-1} ; 1,645, 1,572(vs), 1,432, 1,404, 1,387

UV/VIS(CH_2Cl_2): 246 nm.

원소분석: $C_9H_{15}O_2N_2Ag$; 실험치(이론치), C: 37.30(37.13), H: 6.50(6.19)

(phenylacetato) Silver(I) (1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene) 합성 (2)

착체 1의 합성 방법과 동일하게 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene(404 mg, 3.25 mmol)을 사용하였고, 여기에 1.1 당량의 phenylacetato silver(819 mg, 3.5 mmol)와의 반응을 통해 착체 2(975 mg, 수율: 85%)를 합성하였다.

1H -NMR(CD_2Cl_2): 3.70[s, 6H, N(1,3)- CH_3], 2.10[s, 6H, C(4,5)- CH_3], 7.38, 8.00[m, 5H, Ph]

^{13}C -NMR(CD_2Cl_2) ppm; 176.9[s, O-C(O)-Ph], 173.0[s, $C_{carbene}$], 126.2[s, C=C(CH_3)-N], 136.7, 130.8, 130.3, 128.2(Ph), 36.9[s, N- CH_3], 9.5[s, C=C(CH_3)-N]

FT-IR(KBr), cm^{-1} ; 1,630, 1,595, 1,553, 1,397

UV/VIS(CH_2Cl_2), nm; 247

원소분석: $C_{14}H_{17}O_2N_2Ag$; 실험치(이론치), C: 47.80(47.61), H: 4.90(4.85)

(iso-butylacetato) Silver(I) (1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene) 합성 (3)

착체 1의 합성 방법과 동일하게 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene(871 mg, 7.03 mmol)을 사용하였고, 여기에 1.1 당량의 iso-butylacetato silver(1.5 g, 7.7 mmol)와의 반응을 통해 착체 3(1.79 g, 수율: 80%)을 얻었다.

1H -NMR(CD_2Cl_2): 3.76[s, 6H, N(1,3)- CH_3], 2.15[s, 6H, C(4,5)- CH_3], 1.12, .09[s, 6H, $CH(CH_3)_2$], 2.44[Hep, 6.9Hz, 1H, $CH(CH_3)_2$]

^{13}C -NMR(CD_2Cl_2): 184.1(O-C(iPr)-O), 177.1[$C_{carbene}$], 125.9[s, C=C(CH_3)-N], 36.6[s, N- CH_3], 36.2[s, $CH(CH_3)_2$], 20.9[s, $CH(CH_3)_2$], 9.3[s, C=C(CH_3)-N]

FT-IR(KBr), cm^{-1} ; 1,643, 1,553, 1,475-1,368(m)

UV/VIS(CH_2Cl_2), nm; 246(broad)

원소분석: $C_{11}H_{18}O_2N_2Ag$; 실험치(이론치), C: 42.0(41.53), H: 5.50(5.70)

(Hexanoato) Silver(I) (1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene) 합성 (4)

착체 1의 합성 방법과 동일하게 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene(440 mg, 3.543 mmol)을 사용하였고, 여기에 1.1 당량의 hexanoato silver(819 mg, 3.5 mmol)와의 반응을 통해 착체 4(1.03 g, 수율: 85%)를 얻었다.

1H -NMR(CD_2Cl_2): 3.66[s, 6H, N(1,3)- CH_3], 2.11[s, 6H, C(4,5)- CH_3], 2.19(t, 2H, 7.5 Hz, O-C($CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$)-O), 1.56(m, 2H, Hz,

O-C(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)-O, 1.30(m, 4H, O-C(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)-O, 0.88 (m, 3H, O-C(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)-O
¹³C-NMR(CD₂Cl₂): 180.9(O-C(alkyl)-O), 177.3[C_{carbene}], 126.0[s, C=C(CH₃)-N], 36.6[s, N-CH₃], 9.47[s, C=C(CH₃)-N], 32.5[O-C(CH₂CH₂-CH₂CH₂CH₃)-O] 27.1[O-C(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)-O] 32.5[O-C(CH₂CH₂CH₂-CH₂CH₃)-O], 23.2[O-C(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)-O], 14.2 [O-C(CH₂CH₂CH₂-CH₂CH₃)-O], 9.47[s, C=C(CH₃)-N]

FT-IR(KBr), cm⁻¹: 1,645, 1,560(vs), 1,406

UV/VIS(CH₂Cl₂), nm; 241

원소분석: C₁₃H₂₃O₂N₂Ag; 실험치(이론치), C: 44.70(44.97), H: 6.90(6.68)

(6-oxo-heptanoato) Silver(I) (1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene) 합성(5)

착체 1의 합성 방법과 동일하게 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene (583 mg, 4.694 mmol)을 사용하였고, 여기에 1.1 당량의 6-oxo-heptanoato silver(1.296 g, 5.164 mmol)와의 반응을 통해 착체 5(1.50 g, 수율: 85%)를 얻었다.

¹H-NMR(CD₂Cl₂): 3.65[s, 6H, N(1,3)-CH₃], 2.11[s, 6H, C(4,5)-CH₃], 2.414[t, 2H, 7.2 Hz, O-C(CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)CH₃)-O], 1.562[m, 4H, Hz, O-C(CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)CH₃)-O], 2.21[m, 2H, O-C(CH₂-CH₂CH₂CH₂C(O)-CH₃)-O], 2.08 [s, 3H, O-C(CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)-CH₃)-O]

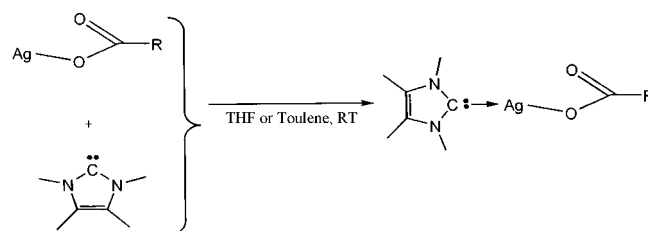
¹³C-NMR(CD₂Cl₂): 180.3 [O-C(alkyl)-O], 177.3[C_{carbene}], 126.0[s, C=C(CH₃)-N], 36.8[s, N-CH₃], 9.47[s, C=C(CH₃)-N], 209.4[O-C(CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)-CH₃)-O], 30.1[O-C(CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)CH₃)-O], 44.1, 36.7, 26.9, 24.5[O-C(CH₂CH₂CH₂CH₂C(O)CH₃)-O]

FT-IR(KBr), cm⁻¹: 1,702 (CH₂C(O)HCH₃), 1,640, 1,560, 1,430, 1,404, 1,388
 UV/VIS(CH₂Cl₂): 242-257 nm

원소분석: C₁₄H₂₃O₃N₂Ag; 실험치(이론치), C: 45.1(44.82), H: 6.70(6.78)

3. 결과 및 토론

은 carboxylates 착체와 imidazol-2-ylidene과의 반응으로부터 (carboxylato) silver(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene) 착체가 얻어지는 반응식을



Scheme 1.

Scheme 1에 나타내었다.

합성 반응의 결과로부터 얻어진 착체들의 수율은 80% 이상으로 비교적 높은 결과를 얻었다. 반응 중에 검은색의 분석하기 어려운 미립자가 유리 반응기의 벽면에 달라붙은 형태로 생성되었으며, 이들은 용매에 용해되지 않았기에 NMR 분석은 할 수가 없었다. 검은색의 불순물을 제거하기 위해 건조된 고체 혼합물을 CH₂Cl₂ 용매에 다시 녹여 celite층을 통과 시키면 pale yellow의 용액을 얻게 된다. 모아진 용액의 부피를 약 5 ml 정도로 농축시키고 나서, 이를 과량의 hexane이나 펜탄위에 천천히 떨어뜨리면, 원하는 화합물이 침전되어 얻을 수가 있었다. 착체 1은 hexane/toluene/CH₂Cl₂ 용액으로부터 지온에서 단결정을 얻을 수가 있었다[6].

얻어진 ¹H/¹³C-NMR 및 FT-IR 결과를 Table 1에 정리하였다. 즉, 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene이 은 착체에 배위되어 얻어진 착체들의 메틸기 화학이동은 free 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene에 비해 저자기장쪽으로 이동 되었다[15]. 이중 N-CH₃ 피크는 0.30-0.46 ppm(cf. 3.35 ppm, 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene에서의 N-CH₃ 피크) 이동되었고, =C(CH₃)N의 피크는 약 0.51-0.56 ppm(cf. 1.59 ppm, 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene에서의 =C(CH₃)N 피크) 정도가 저자기장쪽으로 이동됨을 알 수가 있었다. 또한 ¹³C-NMR 결과를 보면, carbenenic 탄소원자의 화학이동은 free-1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene(ca. 212.70 ppm)에 비해 35.4-39.7 ppm 정도 고자기장쪽으로 이동하였다. 하지만 Ag에 배위된 carboxylates의 종류에 관계없이 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene의 carbenenic 탄소원자와 carboxylates의 알파 탄소의 화학이동은 carboxylates

Table 1. Data for carboxylates silver-L complexes¹⁾

착 제	NMR(in ppm)				FT-IR(KBr, cm ⁻¹)			Notes
	δH		δC		ν _{asym} (CO ₂)	ν _{asym} (CO ₂)	Δ	
	N-CH ₃	CH ₃ C=CCH ₃	C _{carbene}	O ₂ C-R				
1	3.67	2.14	177.3	178.4	1,645	1,387	258	This work
2	3.70	2.10	173.0	176.9	1,630	1,397	233	
3	3.76	2.15	177.1	184.1	1,643	1,389	253	
4	3.66	2.11	177.3	180.9	1,645	1,406	239	
5	3.65	2.11	177.3	180.3	1,640	1,396	244	
6 ²⁾ R=Me					1,570	1,380	190	ref. 16
7 ³⁾ R=Me					1,530	1,390	140	
8 ²⁾ R=Ph					1,568	1,360	165	
9 ³⁾ R=Ph					1,530	1,400	130	
10 R=Me					1,524	1,397	126	This work
11 R=Ph					1,596	1,386	210	
12 R=iPr					1,552	1,418	133	
13 R=pentane					1,563	1,418	145	
14 R=5-oxo-pentane					1,563	1,417	146	

1) L=(1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene): Complexes **1-5**

L=None, R=Substitutes: Complexes **10-14**

2) L=(PPh₃)₃, R=Substitutes: Complexes **6, 8**

3) L=(PPh₃)₂, R=Substitutes: Complexes **7, 9**

의 알킬치환기에 관계없이 거의 동일함을 알 수가 있다. 이러한 결과는 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene 화합물의 carbenenic 탄소원자가 은 금속에 2 electron을 주어 carbene 화합물내의 전자밀도가 작아지기 때문으로 생각되어진다. 또한 중성의 전자주개 성분인 carbene 화합물이 포스핀 화합물 배위자와는 달리 한 개의 carbene 배위자만이 한 개의 은 원자에 배위되어 있는 것임을 $^1\text{H-NMR}$ 결과로부터 알 수가 있었다.

Acetate기의 IR 스펙트럼 결과로부터 acetate기가 은 원자에 어떤 형태로 배위되어 있는지를 알 수가 있다[16]. 즉, monodentate인지 아니면 bidentate인지를 알 수가 있다. Oldham과 Sanford 등[16(b)]은 carboxylates 은 착체에 PPh_3 이 결합된 경우, $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ band는 $1,480\text{--}1,570\text{ cm}^{-1}$ 이고, $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ band는 $1,295\text{--}1,405\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 피크를 보였고, $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ band와 $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ band와의 차이가 $120\text{--}155\text{ cm}^{-1}$ 인 경우는 carboxylates의 산소가 은 원자에 두개가 결합된 착체(bidentate carboxylates)의 경우이고, band차가 165 cm^{-1} 이상에서는 산소원자가 은 원자에 1개가 배위된 착체(unidentate carboxylates)로 존재한다고 보고하였다.

Table 1에 나타난 바와 같이 carboxylates 은 착체에 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene 배위자의 경우(착체 1-5)는 $\nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2)$ band와 $\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ band와의 차가 230 cm^{-1} 이상으로 monodentate 배위 구조를 보여주고 있다. 하지만 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene 배위자 대신 PPh_3 가 배위되어 있는 경우, 동일한 은 carboxylate 착체에 PPh_3 이 2분자 결합된 경우(착체 7, 9)는 unidentate carboxylates 배위구조이고, PPh_3 가 3분자 배위된 경우(착체 6, 8) bidentate carboxylates 배위구조임을 알 수가 있었다[15]. 또한 PPh_3 단분자가 은착체에 배위되어 있는 경우에는 3분자의 PPh_3 가 배위되어 있는 것과 마찬가지로 monodentate carboxylates 구조를 유지하는 것으로 되어 있다[14]. 동일한 은 carboxylates 착체에 PPh_3 배위자가 몇 개 배위 되는냐에 따라서 carboxylates의 coordination mode가 1개 또는 2개로 변화되는 것을 알 수가 있었고, 이런 결과를 자세히 설명하기 위해서는 각각의 원자들에 대한 입체적 영향과 전자 밀도에 대한 연구가 필요하다.

배위자가 결합되지 않은 은 carboxylates 착체 중에서 치환기가 페닐기인 경우(착체 11)에 unidentate carboxylates 배위구조를 보여주는 Δ 값이 210 cm^{-1} 을 나타내고, 그 외의 착체의 경우(착체 10, 12, 13, 14)는 bidentate carboxylates 배위 구조를 보여주는 Δ 값이 $120\text{--}146\text{ cm}^{-1}$ 임을 알 수가 있다. 착체 1-5를 CH_2Cl_2 용매하에서의 UV-VIS 실험시 샘플의 농도를 정확하게 맞출 수가 없었으나 각각 착체들의 흡수대는 $240\text{--}257\text{ nm}$ 범위내에서 강하게 나타내었다. 이렇게 낮은 에너지 영역대에서의 흡수대는 $d_\pi(\text{Ag}) \rightarrow \pi^*(\text{O}_2\text{CR})$ 금속에서 배위자로의 전하이동(MLCT, metal-to-ligand charge transfer) 전이에 기인한 것이다.

착체 2의 단결정은 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{toluene}/\text{hexane}$ 용매의 -30°C 에서 얻었다. 얻어진 착체의 분자구조식을 Fig. 2에 나타내었다[12]. 은 중심금속에 배위된 아세테이트의 두개 산소중 한개는 배위되어 있고, 나머지 하나는 배위되어 있지 않는 비대칭구조임을 알 수가 있다. 즉, Ag-O1의 거리

Table 2. Selected Bond lengths [Å] and angles [deg] for complex 2

Ag(1)-C(9)	2.064(6)	Ag(1)-O(1)	2.115(5)
Ag(1)-Ag(1)#1	3.2177(13)	O(1)-C(7)	1.273(9)
O(2)-C(7)	1.228(8)	N(8)-C(9)	1.339(7)
N(8)-C(12)	1.382(7)	N(8)-C(14)	1.447(8)
C(9)-N(10)	1.347(7)	N(10)-C(11)	1.384(7)
N(10)-C(13)	1.467(8)	C(11)-C(12)	1.340(9)
C(11)-C(16)	1.487(9)	C(12)-C(15)	1.491(9)
C(9)-Ag(1)-O(1)	165.2(2)	C(9)-Ag(1)-Ag(1)#1	69.99(15)
O(1)-Ag(1)-Ag(1)#1	115.41(15)	C(7)-O(1)-Ag(1)	111.4(5)
O(2)-C(7)-O(1)	124.9(6)	O(2)-C(7)-C(1)	120.6(6)
O(1)-C(7)-C(1)	114.5(6)	C(9)-N(8)-C(12)	110.9(5)
C(9)-N(8)-C(14)	124.9(6)	C(12)-N(8)-C(14)	124.2(5)
N(8)-C(9)-N(10)	104.9(5)	N(8)-C(9)-Ag(1)	124.9(4)
N(10)-C(9)-Ag(1)	130.2(4)	C(9)-N(10)-C(11)	111.0(5)
C(9)-N(10)-C(13)	124.6(6)	C(11)-N(10)-C(13)	124.3(5)
C(12)-C(11)-N(10)	106.2(5)	C(12)-C(11)-C(16)	131.7(6)
N(10)-C(11)-C(16)	122.0(6)	C(11)-C(12)-N(8)	106.9(5)
C(11)-C(12)-C(15)	130.7(7)	N(8)-C(12)-C(15)	122.4(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2, -y, -z+1

는 $2.115(5)\text{ Å}$ 로 $[\text{Ag}(\mu\text{-O}_2\text{R})_2]$ 이량체의 Ag-O의 거리인 $2.20\text{--}2.54\text{ Å}$ 보다는 짧고, 비결합 Ag-O₂의 거리는 $2.911(5)\text{ Å}$ 로 Ag-O의 결합부분에 비해 약 0.8 Å 정도 길다. 그리고, 비결합부분의 산소원자는 주위의 은 원자와도 어떠한 결합을 이루지 않았고, 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene 배위자는 Ag 원자를 중심으로 carboxylates 배위자와 동일 평면 상에 존재함을 알 수 있었다.

착체 2의 원자간 결합 거리와 각도를 Table 2에 나타내었다. $\text{C}_{9,\text{carbene}}\text{-N}_8$ 의 거리는 $1.339(7)\text{ Å}$, $\text{C}_{9,\text{carbene}}\text{-N}_6$ 의 거리는 $1.347(7)\text{ Å}$ 으로 약 0.008 Å 로 오차 범위내에 존재하고, free imidazol-2-ylidene의 $\text{C}_{\text{carbene}}\text{-N}$ 의 결합 거리는 $1.364(2)\text{ Å}$ 보다는 짧아 졌다[11(c)]. 또한 $\text{N}_8\text{-C}_{12}$ 의 결합거리는 $1.382(7)\text{ Å}$ 와 $\text{C}_{11}\text{-N}_{10}$ 의 결합길이는 $1.384(9)\text{ Å}$ 로 거의 같은 거리임을 알 수가 있다. 이에 비해 free 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene의 C-N의 결합길이는 $1.392(2)\text{ Å}$ 이다. 그리고 $\text{C}_{11}=\text{C}_{12}$ 결합 길이는 $1.340(9)\text{ Å}$ 으로 free 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene($1.351(12)\text{ Å}$)와 비교해, 약 0.011 Å 정도 줄어 들었다. 또한 착체 1의 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene내부의 $\angle \text{N}_{10}\text{-C}_{9,\text{carbene}}\text{-N}_8$, $\angle \text{C}_9\text{-N}_8\text{-C}_{12}$, $\angle \text{N}_8\text{-C}_{12}\text{-C}_{11}$, $\angle \text{C}_{12}\text{-C}_{11}\text{-N}_{10}$, $\angle \text{C}_{11}\text{-N}_{10}\text{-C}_9$ 등의 각도는 각각 $104.9(5)$, $110.9(5)$, $106.9(5)$, $106.2(5)$, $111.0(5)^\circ$ 이다. 이는 free 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene의 내부 각도는 $\angle \text{N-C}_{\text{carbene}}\text{-N}$, $\angle \text{C}_{\text{carbene}}\text{-N-C}$, $\angle \text{N-C-C}$ 의 내부각도가 각각 $101.3(2)$, $113.6(10)$, $105.8(11)^\circ$ 이다. 착체 2의 결합길이와 각도로부터 은에 배위된 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene의 구조가 free 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidene 배위자와 같은 대칭적 구조임을 알 수가 있다.

4. 결 론

본 고에서 보고한 착체 화합물들은 silver carboxylates 착체와 1,3,4,5-tetramethylimidazol-2-ylidenes 배위자와의 반응으로부터 합성되었다. 또한 합성된 착체들은 $^1\text{H}/^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, UV, 원소분석을 통해 특성을 파악하였다. N-heterocyclic carbene 화합물이 배위된 carboxylate 은 착체에서는 PPh_3 배위자가 배위된 경우와는 달리 한 개의 은 원자에 한 개의 carbene가 배위되었고, carboxylate 부분의 산소원자 역시 한 개의 산소만이 배위되어 있음을 IR 결과로부터 알 수가 있었다. 합성된 착체내의 imidazol-2-ylidene 배위자의 carbenenic 탄소원자의 화학이동이 free-imidazol-2-ylidene 보다 $35.4\text{--}39.7\text{ ppm}$ 정도 고자기장쪽으로 이동

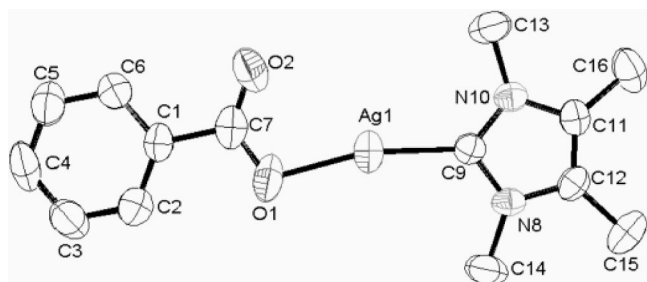


Fig. 3. ORTEP drawing of 2 showing the atom-labeling scheme and 30% probability thermal ellipsoids. The hydrogen atoms are omitted for clarity.

됨을 알 수가 있었다. 그리고 착체 2 대해서는 X-ray 결정구조해석을 통해 (carboxylato)-silver-(imidazole-2-ylidene)이 동일 평면상에 놓여 있고, 단 분자로 존재하고, carboxylates의 free 산소원자는 주위의 다른 은 원자와 아무런 관련이 없음을 알 수가 있었다.

참고문헌

1. Oldham, C.: *Progr. Inorg. Chem.*, **10**, 233(1968).
2. (a) Mailik, W. U., Jain, A. K. and Jhanmb, O. P.: *J. Chem. Soc.(A)*, 514(1971), (b) Stephen, H. and Stephen, T.: "Solubilities of Inorganics and Organic Compound," Pergamon Press(1963).
3. Szlyk, E., Lakomska, I. and Grodzicki, A.: *Thermochimica Acta*, **223**, 207(1993).
4. (a) Chen, X.-M. and Mak, T. C. W.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1219(1991). (b) Mak, T. C. W., Yip, W.-H., Kennard, C. H. L., Smith, G. and O'Reilly, E. J.: *Aust. J. Chem.*, **39**, 541(1986). (c) Herdrich, V.-M. and Hartl, H.: *Acta Cryst.*, **C39**, 533(1983). (d) Herdrich, V.-M. and Hartl, H.: *Acta Cryst.*, **C39**, 1649(1983).
5. Jaber, F., Charbonnier, F. and Faure, R.: *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32**, 25(1995).
6. Whitcomb, D. R. and Rogers, R.D.: *J. Chem. Cryst.*, **25**, 137(1995).
7. (a) Blues, E. T., Drew, M. G. B. and Femi-Onadeko, B.: *Acta Cryst.*, **B33**, 3969(1977). (b) Whitcomb, D. R. and Rogers, R. D.: *J. Chem. Cryst.*, **26**, 99(1996).
8. Edwards, D. A. and Longley, M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1599(1978).
9. Ferguson, G., McCrindle, R. and Parvez, M.: *Acta Cryst.*, **C40**, 354(1984).
10. Brammer, L., Burgard, M. D., Rodger, C. S., Swearingen, J. K. and Rath, N. P.: *Chem. Commun.*, 2468(2001).
11. (a) Arduengo III, A. J., Harlow, R. L. and Kline, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 361(1991). (b) Arduengo III, A. J.: U. S. Patent, 5,077,414(1991). (c) Arduengo III, A. J., Dias, H. V. R., Harlow, R. L. and Kline, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5530(1992). (d) Arduengo III, A. J., Dias, H. V. R., Dixon, D. A., Harlow, R. L., Klooster, W. T. and Koetzle, T. F.: *J. Am. Chem. Chem.*, **116**, 6812(1994). (e) Arduengo III, A. J., Goerlich, J. R. and Marshall, W. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11027(1995). (f) Arduengo III, A. J., Davidson, F., Dais, H. V. R., Goerlich, J. R., Khasnis, D., Mashall, W. J. and Prakasha, T. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12742(1997). (g) Arduengo III, A. J., Davidson, F., Krafczyk, R., Marshall, W. J. and Tamm, M.: *Organometallics*, **17**, 3375(1998). (h) Arduengo III, A. J., Krafczyk, R. and Schmutzler, R.: *Tetrahedron*, **55**, 14523(1999). (i) Arduengo III, A. J.: *Acco. Chem. Res.*, **32**(11), 913(1999).
12. (a) Hamilton, J. G., Frenzel, U., Kohl, F. J., Weskamp, T., Rooney, J. J., Herrmann, W. A. and Nuyken, O.: *J. Organomet. Chem.*, **606**, 8(2000). (b) Bohm, V. P. W., Gstottmayr, C. W. K., Weskamp, T. and Herrmann, W. A.: *J. Organomet. Chem.*, **595**, 186(2000). (c) Baratta, W., Herrmann, W. A., Rigo, P. and Schwarz, J.: *J. Organomet. Chem.*, **593/594**, 489(2000). (d) Weskamp, T., Bohm, V. P. W. and Herrmann, W. A.: *J. Organomet. Chem.*, **585**, 348(1999). (e) Gardiner, M. G., Herrmann, W. A., Reisinger, C.-P., Schwarz, J. and Spiegler, M.: *J. Organomet. Chem.*, **572**, 239(1999). (f) Herrmann, W. A., Goossen, L. J., Kocher, C. and Artus, G. R. J.: *Angew. Chem. Int. Engl.*, **35**(23/24), 2805(1996).
13. Chung, M. C.: Submitted for Publication.
14. Private Communication with Dr. Byun.
15. Kuhn, N. and Kratz, T.: *Synthesis*, 56(1993).
16. (a) Edwards, D. A. and Longley, M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1599(1978). (b) Oldham, C. and Sandford, W. F.: *J. C. S. Dalton*, 2068(1977).