

여러가지 α -Isonitroso- β -Diketone을 리간드로 하는 팔라듐(II) 착물

石東圭 · 都龍逸 · 吳永基 · 李萬浩* · 金仁煥†

경북대학교 공과대학 공업화학과

†대구대학교 사범대학 화학교육과

(1994. 7. 7 접수)

Pd(II) Complexes of Various α -Isonitroso- β -Diketone Ligands

Dong-Gyu Seok, Yong-II Doh, Young-Gi Oh,

Man-Ho Lee*, and In-Whan Kim†

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

†Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyungsan 713-714, Korea

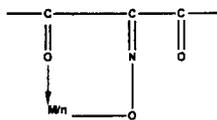
(Received July 7, 1994)

α -isonitroso- β -diketone 화합물은 isonitroso(C=N-OH)기가 금속에 결합할 때 두 개의 가능한 배위자리(산소 또는 질소)를 갖고 있어서 착물 형성시 여러가지의 결합 이성체를 만들 수 있는 흥미있는 ambidentate 리간드이다¹.

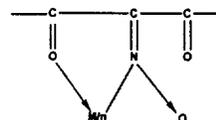
β -diketone 화합물은 수용액 중에서 금속이온의 용매 추출에 대한 효과적인 추출제로서의 연구가 보고되어 있으며^{2,3}, 또한 이들의 금속착물은 유기반응의 촉매로서 응용성이 알려져 있다^{4,5}. 따라서 이와 유사한 특성을 지니는 α -isonitroso- β -diketone 화합물도 금속이온에 대한 추출제로서 응용할 수 있을 것으로 기대되어진다.

Taylor 및 Ewbank⁶는 처음으로 isonitrosoacetylacetone(H-IAA), isonitrosobenzoylacetone(H-IBA), isonitrosoethylacetoacetate(H-IEAA) 등을 리간드로 하는 몇 가지 금속착물을 합성하고 (Ia)와 같은 구조를 가질 것으로 추측하였다. (Ia)의 구조에서는 금속이 리간드의 카르보닐기의 산소 및 이소니트로소기의 산소와 결합한 6원고리를 이루고 있음을 알 수 있다. 그후, Patel 및 Halder⁷는 이미 연구된 바 있는 리간드의 하나인 H-IAA의 Co(III) 착물인 Co(IAA)₃를 합성하고 분광학적 실험결과에 의하여 그 구조가 (Ia)가 아닌 (Ib)와 같다고 제안

하였다. (Ib)의 구조에서는 리간드의 카르보닐기의 산소와 이소니트로소기의 질소가 금속에 배위되어 5원고리를 이루고 있음을 알 수 있다. 그리고 Talwar 및 Haldar⁸는 isonitrosoacetylacetone(H-IAA)의 Pd(II) 착물인 시스 및 트랜스 Pd(IAA)₂를 합성하고 분광학적 실험결과에 의하여 그 구조가 (Ib)와 같음을 확인하였다. 또한 White⁹는 H-IEAA 등의 몇 가지 리간드의 Pd(II) 착물을 합성하고 그 구조가 Pd(IAA)₂의 그것과 유사함을 밝혔다. 즉, 이들 착물에서 이소니트로소기의 질소와 카르보닐기의 산소가 금속에 배위되어 대칭적인 5원고리를 이루고 있음을 확인하였다. 그리고 Lee 등¹⁰은 isonitrosobenzoylacetone(H-IBA)의 Pd(II) 및 Co(III) 착물을 합성하고 그 구조가 역시 (Ib)와 같음을 확인하였다. 지금까지 보고된 이들 착물들의 구조는 주로 분광학적인 방법에 의해 제안되었지만 구조 측정을 위한 자료가 부족하여 좀더 체계적인 연구가 필요하다. 따라서



(Ia)



(Ib)

본 연구에서는 이미 보고된 바 있는 Pd(IAA)₂, Pd(IBA)₂ 및 Pd(IEAA)₂ 외에 새로이 isonitrosomethylacetoacetate(H-IMAA) 및 isonitrosodibenzoylmethane(H-IDBM)을 리간드로 하는 새로운 Pd(II) 착물을 합성하고, 이들 착물들의 구조를 전자흡수분광법, 적외선흡수분광법, 그리고 ¹H- 및 ¹³C-핵자기공명분광법을 통하여 리간드의 배위방법을 조사하고자 한다. 그리고 치환기에 따른 착물에서의 입체효과를 비교 연구하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에서 사용된 모든 시약들은 1급 또는 특급시약으로서 정제하지 않고 사용하였다. CHN 원소분석은 Carlo Erba model 1106 elemental analyzer를 사용하였고, 전자흡수분광법은 Cary 219 UV-VIS spectrophotometer를 사용하여 chloroform을 용매로 200~700 nm 범위내에서 측정하였다. 적외선 흡수분광법은 Mattson Galaxy 6030E FT-IR spectrophotometer를 사용하여 KBr pellet 방법으로 400~4000 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다. ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트럼은 DMSO-d₆ 또는 CDCl₃를 용매로, 그리고 TMS를 내부 표준물질로 하여 Bruker AM-300 FT NMR spectrometer 또는 Varian Unity Plus-300 NMR spectrometer에서 측정하였다.

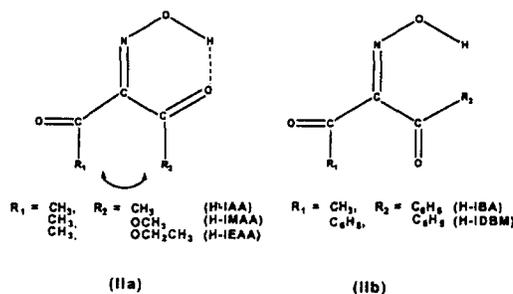
리간드의 합성. Isonitrosobenzoylaceton(H-IBA), isonitrosoacetylaceton(H-IAA), 그리고 isonitrosoethylacetoacetate(H-IEAA)는 문헌에¹¹⁻¹³ 따라 각각의 β-diketone을 nitrosation시켜 합성하였다. Isonitrosomethylacetoacetate(H-IMAA) 및 isonitrosodibenzoylmethane(H-IDBM)도 위와 유사한 방법으로 β-diketone으로부터 합성하였다. 수득율은 20~75%이었다. 각각의 리간드의 녹는점은 H-IAA 74 °C, H-IEAA 59 °C, H-IBA 116 °C, H-IMAA -2~-3 °C, H-IDBM 184 °C 이었다.

착물의 합성. Pd(IAA)₂, Pd(IEAA)₂ 및 Pd(IBA)₂는 문헌에⁸⁻¹⁰에 따라 합성하였다. Pd(IMAA)₂ 및 Pd(IDBM)₂도 위와 유사한 방법으로 다음과 같이 α-isonitroso-β-diketone과 팔라듐을 반응시켜 합성하였다. 즉, PdCl₂(0.35 g, 0.002 mol)와 H-IMAA 또는

H-IDBM(0.004 mol)을 각각 물과 에탄올 혼합용액 또는 에탄올에 녹이고 pH를 4~5로 조절한 후 60~70 °C로 가열 환류시킨다. 생성된 침전물을 거르고 클로로포름 및 에탄올로 재결정하였다. 착물에서의 수득율은 32~75 °C, 분해온도는 Pd(IAA)₂ 150 °C, Pd(IEAA)₂ 221 °C, Pd(IBA)₂ 206 °C, Pd(IMAA)₂ 203 °C, Pd(IDBM)₂ 113 °C 이었다.

결과 및 고찰

합성된 리간드중에서 H-IBA 및 H-IDBM은 다른 리간드들과는 달리 분자내 수소결합을 거의 하고 있지 않음을 핵자기공명스펙트럼 및 적외선흡수스펙트럼으로 알 수 있었다. 즉, OH기의 신축진동에 의한 적외선흡수가 3390 cm⁻¹ 및 3295 cm⁻¹에서 강하게 그리고 OH기의 ¹H 핵자기공명은 8.79 ppm 및 8.66 ppm에서 일어나고 있다. 반면에 H-IAA, H-IEAA 및 H-IMAA는 OH기에 의한 적외선흡수가 3250~3450 cm⁻¹에서 약하게 그리고 ¹H 핵자기공명이 10.26~11.23 ppm에서 일어나 분자내 수소결합을 이루고 있다. H-IBA와 H-IDBM이 다른 리간드에 비해 수소결합을 이룰 수 없는 것은 두 개의 알킬기 사이의 입체장차효과 때문에 (IIa)보다 (IIb) 구조가 더 안정하기 때문으로 추정된다.



합성된 각각의 Pd(II) 착물들은 노란색 내지 붉은 갈색의 결정으로서 모두 공기중에 안정하며 물에는 거의 녹지 않으나 대부분의 유기용매(아세톤, 알코올, 클로로포름 등)에는 상당히 녹았다. 그리고 원소분석 결과 착물에서 금속과 리간드가 1:2의 몰비로 결합하고 있음을 알 수 있었다. 또한 Pd(IAA)₂에서는 녹색의 시스 및 붉은색의 트랜스의 기하이성착물이 생성되었다⁸. 그러나 다른 착물에서는 기하이성

Table 1. Electronic spectral data of α -isonitroso- β -diketones and their Pd(II) complexes (unit: nm)

Complexes	Absorption maximum (ϵ , lmon ⁻¹ cm ⁻¹)			
H-IAA	273 (3.1×10 ⁴)			
H-IEAA	276 (1.6×10 ⁴)			
H-IBA	258 (2.7×10 ⁴)			
H-IMAA	274 (2.7×10 ⁴)			
H-IDBM	265 (3.8×10 ⁴)			
Pd(IAA) ₂	497 (1.0×10 ²)	397 (1.8×10 ⁴)	270 (4.0×10 ⁴)	256 (4.4×10 ⁴)
Pd(IEAA) ₂	515 (4.4×10 ⁴)	399 (1.6×10 ⁴)	272 (3.9×10 ⁴)	242 (3.7×10 ⁴)
Pd(IBA) ₂	410 (1.0×10 ²)	357 (1.8×10 ³)	260 (8.6×10 ⁴)	
Pd(IMAA) ₂	346 (7.6×10 ²)	288 (1.4×10 ⁴)		235 (2.4×10 ⁴)
Pd(IDBM) ₂	518 (4.0×10 ⁴)	417 (3.6×10 ⁴)	304 (7.2×10 ⁴)	257 (8.5×10 ⁴)

질체가 관찰되어지지 않았다. 이것은 입체 장애가 비교적 작은 메틸기에서는 시스 및 트란스 구조가 가능하지만 다른 착물에서는 알킬치환기가 커짐에 따라 입체 장애를 최소화할 수 있는 트란스 구조가 유리할 것으로 생각된다. 또한 전자흡수스펙트럼 및 핵자기공명스펙트럼의 결과 이들 착물들은 모두 반자기성의 사각평면 구조를 가지는 것으로 추정된다.

이들 리간드 및 착물들의 전자흡수스펙트럼에서의 중요한 흡수띠는 Table 1과 같다. $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이는 리간드에서 258~276 nm 및 각 착물들에서 235~260 nm와 270~304 nm에서 강한 흡수를 나타낸다. 그리고 착물에 따라서 357~417 nm에서 금속과 리간드 사이의 전하이동에 의한 강한 흡수띠를 나타내고 있다. 그러나 Pd(IMAA)₂에서는 전하이동에 의한 흡수가 관찰되어지지 않았다. 그리고 모든 착물에서는 346~518 nm의 범위에서 약한 흡수띠가 나타나는데 그 세기와 위치로 보아 사각평면의 Pd(II) 착물들의 d-d 전이에 의한 것으로 추정된다^{8,14~16}.

Pd(II) 착물들의 적외선흡수스펙트럼에서의 중요한 흡수띠는 Table 2와 같다. 리간드에서 3300 cm⁻¹

Table 2. Important IR bands of α -isonitroso- β -diketones and their Pd(II) complexes

Complexes	Absorption maximum (unit: cm ⁻¹) ^a				
	OH	C=O	C=O...M	C=N	N-O
H-IAA	3250b	1722s 1655s		1310s	999s
H-IEAA	3308b	1741s 1676s		1413s	1010s
H-IBA	3390s	1692s 1675s		1340s	990s
H-IMAA	3450b	1736s 1689s		1369s	1037s
H-IDBM	3295m	1651s		1427m	1261m
Pd(IAA) ₂		1663s	1520m	1461m	1277m
Pd(IEAA) ₂		1705s	1550m	1446m	1215m
Pd(IBA) ₂		1663s	1605m	1461m	1231m
Pd(IMAA) ₂		1705s	1651m	1447m	1219m
Pd(IDBM) ₂		1667s	1593m	1443m	1296m

^aw: weak, m: medium, s: strong, b: broad.

부근에서 나타나는 OH기의 신축진동에 의한 흡수띠가 모든 착물에서 나타나지 않았으며, 이는 리간드의 isonitroso(C=N-OH)기가 금속에 배위할 때 수소가 치환되었음을 의미한다. 그리고 리간드에서 두 C=O기의 신축진동에 의한 흡수는 1652~1741 cm⁻¹ 부근에서 강하게 나타났다. 착물에서는 금속에 결합된 C=O기가 1660~1700 cm⁻¹ 부근에서, 그리고 결합되지 않은 C=O기가 1520~1650 cm⁻¹ 부근에서 각각 나타났다. 일반적으로 금속에 배워진 C=O기는 배워지지 않은 C=O기보다 낮은 파수에서 흡수가 일어나는 것이 알려져 있다^{8~10}. 따라서 착물에서 금속이 리간드의 두 개의 C=O기 중에서 한 쪽에만 배워져 있음을 알 수 있다. 또한, 리간드에서 N-O 신축진동에 의한 흡수는 990~1261 cm⁻¹에서 나타났으며 일반적으로 950~1100 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 것으로 알려져 있다¹⁷. 그런 반면, 착물에서의 N-O 신축진동에 의한 흡수는 1215~1290 cm⁻¹ 부근에서 나타났다. 이것은 금속이 N-O의 질소에 배워져 착물이 생성될 때 공명구조에 의해 N-O 결합의 이중성이 증가됨을 의미한다¹⁰. 따라서 N-O기의 질소가 금속에 배워져 있음을 알 수 있고 이는 보고된 결과들과 유사하다^{17~19}. 만약, Taylor와 Ewbank⁶ 등의 제안대로 N-O기의 산소가

금속에 배위되어 있다면 N-O 신축진동에 의한 흡수는 리간드에서 보다 더 낮은 진동수에서 나타날 것이다. 이러한 적외선스펙트럼의 결과로부터 착물

Table 3. ^1H NMR spectral data of α -isonitroso- β -diketones and their Pd(II) complexes

Complexes	Chemical shift (ppm) ^a				
	O-H	O=C-R	M-O=C-R	O-CH ₃	R-CH ₃
H-IAA	10.26s	2.44s			
		2.42s			
H-IEAA	10.42s	2.43s		4.42q	1.36t
H-IBA	8.79s	7.56~			
		7.83			
		2.53s			
H-IMAA	11.23s	2.36s		3.79s	
		1689s			
H-IDBM	8.66s	7.26~			
		8.15			
Pd(IAA) ₂		2.42s	2.67s		
Pd(IEAA) ₂			2.18s	4.38q	1.33t
Pd(IBA) ₂		7.47~	1.85s		
		7.78			
Pd(IMAA) ₂			2.29s	3.66d	
Pd(IDBM) ₂		7.26~	7.26~		
		7.85	7.85		

^as: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartlet, m: multiplet.

에서 리간드의 C=O기의 산소 및 N-O기의 질소가 금속에 배위되어 있음을 알 수 있다.

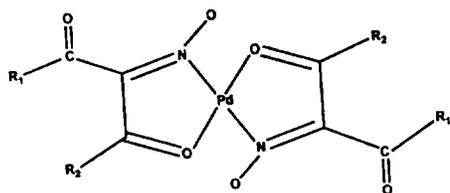
Pd(II) 착물들의 ^1H 및 ^{13}C 핵자기공명스펙트럼에서의 중요한 공명피크는 Table 3 및 4와 같다. 모든 착물들의 ^1H 핵자기공명스펙트럼을 보면 리간드에서 8~12 ppm 사이에 나타나는 OH 피크가 나타나지 않았으며, 이것은 착물형성시 수소가 치환되었음을 의미하고 적외선스펙트럼의 결과와 일치한다. 그리고, 착물 형성시 Pd(IAA)₂ 및 Pd(IDBM)₂와 같이 리간드에서 동일한 알킬기를 가진 착물을 제외한 Pd(IBA)₂, Pd(IEAA)₂ 및 Pd(IMAA)₂ 착물에서는 아세틸기의 메틸 공명위치가 다른 치환기의 공명위치보다 크게 이동하였으므로 금속이 아세틸기의 산소에 배위된 것으로 추정된다. 이러한 경향은 ^{13}C 핵자기공명스펙트럼에서 보다 잘 나타난다. 예를들어, Pd(IEAA)₂의 ^{13}C 핵자기공명스펙트럼을 보면 리간드에서 아세틸기의 C=O기가 194.84 ppm에서 그리고 에스테르기의 C=O기가 162.21 ppm에서 나타나는 반면, 착물에서는 아세틸기의 C=O기가 207.82 ppm에서 나타나 큰 이동이 일어나, 에스테르기의 C=O기는 159.21 ppm에서 나타나 큰 변화가 없음을 보여준다. 즉, 금속이 아세틸기의 산소에 배위되어 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 다른 착물들의

Table 4. ^{13}C NMR spectral data of α -isonitroso- β -diketones and their Pd(II) complexes

Complexes	Chemical shift (ppm) ^a					
	C=O-M	C=O	C=N-O	O=C-R	CH ₂ -R	O-R
H-IAA		200.37	155.92	30.67		
		195.90		25.62		
H-IEAA		194.84	151.07	25.31	13.98	62.67
		162.21				
H-IBA		195.59	155.21	25.64		
		193.22		126.96~134.71		
H-IMAA		193.92	150.90	25.14		52.38
		162.52				
H-IDBM		191.62	156.04	128.42~135.61		
		188.85				
Pd(IAA) ₂	210.24	190.80	156.37	31.80		
				27.74		
Pd(IEAA) ₂	207.82	159.21	148.08	26.16	14.01	61.50
Pd(IBA) ₂	200.25	191.1	155.21	25.64		
				126.96~134.71		
Pd(IMAA) ₂	201.52	161.57	153.67	24.94		50.88
Pd(IDBM) ₂	198.45	189.91	153.07	128.70~135.29		

^1H 핵자기공명스펙트럼 및 ^{13}C 핵자기공명 스펙트럼에서도 잘 나타나 있다. 이러한 핵자기공명스펙트럼의 결과로부터 이들 착물에서 두 개의 리간드는 대칭적인 구조를 가질 것으로 추정되고, 이것은 적외선흡수스펙트럼의 결과와도 잘 일치하고 있다.

이러한 분광학적 결과들을 요약하면 리간드인 α -isonitroso- β -diketone 화합물들은 팔라듐(II)과 착물을 형성할 때 수소를 한 개 잃어버리고서 카르보닐기($\text{C}=\text{O}$)의 산소와 이소니트로소기($\text{C}=\text{N}-\text{O}$)의 질소가 금속에 배위되어 있는 (III)의 구조를 가질



(III)

것으로 추정된다. 그리고 리간드에서의 치환체의 효과는 착물형성에는 큰 영향을 미치지 않고 리간드 자체내의 분자내 수소결합에만 영향을 줄 수 있다.

인 용 문 헌

- Chakravorty, A. *Cood. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 1.
- Shin, J. H.; Lee, H. G.; Jeong, K. S.; Lee, S. H.; Kim, J. H. *Kor. J. Chem. Eng.* **1992**, *32*, 256.
- Nakashio, F.; Inove, K.; Kondo, K. *化學工學(日本)*, **1978**, *42*, 182.
- Melanic, J. L.; Schwartz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8045.
- Ashby, E. C.; Heinsohn, G. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3297.
- Taylor, T. W. J.; Ewbank, E. K. *J. Chem. Soc.* **1926**, 2818.
- Patel, N. J.; Haldar, B. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 1037.
- Talwar, U. B.; Haldar, B. C. *ibid.* **1970**, *32*, 213.
- White, D. A. *J. Chem. Soc.* **1971**, *A*, 233.
- Lee, M. H.; Oh, D. S.; Kim, S. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1980**, *24*, 121.
- Wolff, L.; Boch, P.; Lorentz, G.; Trappo, P.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1938**, 325, 134.
- Adkins, H.; Reeve, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1328.
- Welcher, F. J. *Organic Analytical Reagent* **1955**, *3*, 280.
- Lee, B. K.; Oh, D. S.; Lee, H. L. *J. Korean Chem. Soc.* **1988**, *36*, 536.
- Manch, W.; Fernelivs, W. C. *J. Chem. Educ.* **1961**, *38*, 192.
- Kim, S. H.; Okamoto, K.; Einaga, H.; Hidaka, J. *J. Korean Chem. Soc.* **1985**, *29*, 490.
- (a) Krawse, R. A.; Colthup, N. B.; Busch, D. H. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 2216. (b) Brown, J. F. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6341.
- Charles, R. G.; Pawlikowski, M. A. *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 440.
- Adams, R. *Org. Reac.* **1960**, *7*, 353.
- Fabian, J.; Legrand, M.; Poirier, P. *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1956**, 1449.
- Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry*; 2nd Ed.; Plenum: 1984; p 183.