

Ambidentate 리간드의 금속착물 (제 3 보). Isonitrosobenzoylacetone Imine 유도체와 팔라듐(II)의 착물

吳岱燮 · 李萬浩** · 金修漢 · 朴正學** · 李海雲

경북대학교 사범대학 화학과

*경북대학교 공과대학 공업화학과

**영남대학교 자연과학대학 화학과

(1981. 9. 25 접수)

Metal Complexes of Ambidentate Ligands (III). Palladium(II) Complexes of Isonitrosobenzoylacetone Imine Derivatives

Tae Sub O, Man Ho Lee*†, Su Han Kim, Jung Hak Park** and Hae Woon Lee

Department of Chemistry, Teacher's College, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 635, Korea

**Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsang 632, Korea

(Received Sept. 25, 1981)

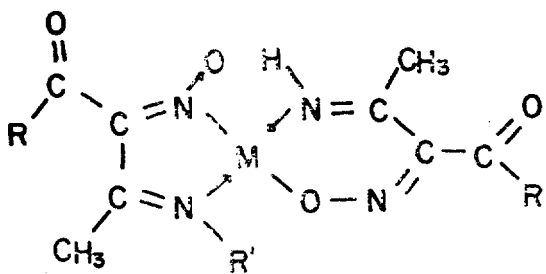
요 약. Ambidentate 리간드인 isonitrosobenzoylacetone imine 및 그 N-알킬 치환체들의 새로운 팔라듐(II) 착물 Pd(IBA-NH)(IBA-NH') 및 Pd(IBA-NR)₂를 합성하였다. 여기서 IBA-NH 및 IBA-NR (R: methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, benzyl)은 각각 isonitrosobenzoylacetone imine 및 그 N-알킬 치환체를 표시한다. 합성한 팔라듐(II) 착물들의 적외선, 핵자기공명, 전자 스펙트라 등을 측정 한 결과 이들 착물 중에서 Pd(IBA-NH)(IBA-NH')는 IBA-NH는 이소니트로소기의 산소를 통하여 팔라듐에 배위되어 6각형 고리를 이루며 IBA-NH'는 이소니트로소기의 질소를 통하여 배위되어 5각형 고리를 이루고 있음을 확인하였다. 그리고 Pd(IBA-NR)₂는 양쪽의 IBA-NR이 같이 이소니트로소기의 질소를 통하여 배위되어 5각형 고리를 이루고 있음을 확인하였다. 이들 리간드의 배위구조는 Bose⁵등에 의하여 알려진 isonitrosoacetylacetone imine 및 그 N-알킬 유도체들의 구조와 유사하다.

ABSTRACT Novel palladium(II) complexes of the type Pd(IBA-NH)(IBA-NH') and Pd(IBA-NR)₂, where IBA-NH and IBA-NR (R: methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl, benzyl) represent isonitrosobenzoylacetone imine and its N-alkyl derivatives respectively, have been prepared. The ir, nmr, and electronic spectra of the palladium(II) complexes have been studied. It has been determined that the isonitroso group of IBA-NH coordinates to palladium through the oxygen to form 6-membered chelate ring and that of IBA-NH' coordinates to palladium through the nitrogen to form 5-membered ring in square-planar Pd(IBA-NH)(IBA-NH') and it also has been determined that the isonitroso groups of two IBA-NR coordinate to palladium through the nitrogen to form 5-membered rings in square-planar Pd(IBA-NR)₂. The coordination manner of the ligands is similar to that of isonitrosoacetylacetone imines obtained by Bose, *et al.*⁵

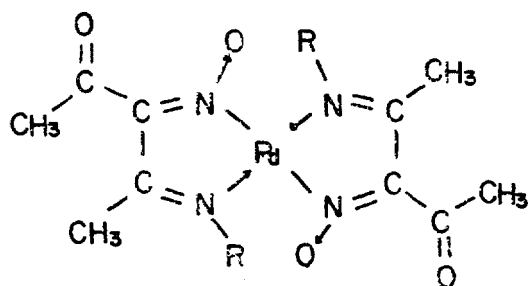
서 론

Isonitrosobenzoylacetone (IBA)은 isonitroso 기

가 금속이온과 결합하는 데 있어서 두개의 가능한 배위자리를 가지고 있기 때문에 대단히 흥미로운 화합물이다. Isonitrosoacetylacetone(Iaa)의



M = Ni, R' = H or alkyl group, R = CH₃
 M = Pd, R' = H, R = CH₃



R = alkyl group

Fig. 1.

전이금속과의 착물은 상당히 연구되어 있고 그들의 구조도 확인된 바 있다. 이러한 연구들 중에서 Lacey *et al*¹, Bose *et al*⁵들이 (Isonitrosoacetone imino) (N-alkylisonitrosoacetone imino) Ni(II) 및 Pd(II) 착물의 구조가 다음과 같음을 보고하였다. (Fig. 1)

이 구조에서 Ni(Iaa-NH) (Iaa-N-R)과 Pd (Iaa-NH) (Iaa-NH')의 경우에는 Iaa imine의 isonitroso기는 산소를 통하여 금속에 배위되고 N-alkyl Iaa imine의 isonitroso기는 질소를 통하여 금속에 배위되어 있다. 그리고 Pd(Iaa-NR)₂의 경우는 양쪽 Imine이 다 질소를 통하여 팔라듐에 배위되어 있다. 그런데 이 배위자의 R에 phenyl기가 methyl기 대신에 도입되었을 경우에 착물 형성에 있어서 공명효과나 입체효과등으로 인하여 배위자리등에 어떠한 영향을 줄 수 있는지의 여부가 관심을 끈다. 저자들은 이미 IBA의

니켈(II) 착물 및 IBA-NH를 배위자로 한 팔라듐(II) 착물에 대하여 연구한 바 있으며, 본 연구에서는 alkyl 치환된 IBA-NH 즉 IBA-NR을 배위자로 한 팔라듐(II) 착물을 합성하여 그 구조를 확인하고 이미 발표된 연구결과와 비교 검토하고자 한다.

실 험

시 약. Benzoylacetone은 이미 보고된 바와 같이 acetophenone과 ethylacetate의 claisen condensation에 의하여 합성하였다.

Amine은 methylamine 및 ethylamine만 수용성이고 그밖의 모든 amine은 비수용이다. 모든 시약은 reagent grade를 사용하였다.

기 구 착물의 전자스펙트라는 ethanol 용액으로 Shimadzu Double Beam Spectrophotometer UV 210A로 측정하였다.

착물의 적외선스펙트라는 KBr pellet으로 Beckman spectrophotometer IR 4250으로 측정하였다. 착물의 핵자기 공명 스펙트라는 MeOD와 CDCl₃로써 녹여서 Varian S-60T로 측정하였다. 원소분석은 CHN analyzer (HP 185B)로써 행하였다.

합 성

(1) Isonitrosobenzoylacetone. 이 물질은 benzoylacetone을 sodium nitrite로써 nitrosation시켜 합성하였다. 25ml의 물에 benzoylacetone (4.86g, 0.030mole)과 sodium hydroxide (1.29, 0.030mole)을 녹인 용액에 sodium nitrite (2.17g, 0.0315mole)을 녹인다. 이 용액을 0~5°C로 유지하면서 저어주고, 10% sulfuric acid 30ml를 천천히 적하시킨다. 약 2시간 저어준 후 생긴 흰색 침전을 거른 후 물로 씻고 말려서 chloroform으로 재결정한다. 수득물 4.07g(71.4%, 흰색 침전) : mp, 116°C.

원소분석 : 이론치 C62.83; H4.71; N7.33; 실험치 C63.02, H 4.57, N7.37.

(2) bis(Isonitrosobenzoylacetone Imino)-Pd(II); Pd(IBA-NH) (IBA-NH'). PdCl₂ 0.35g (0.002mol)과 IBA 0.78g(0.004mole)을 ethanol

25ml에 녹이고 3ml의 30% NH_4OH 를 가한다. 물증탕으로 약 2시간동안 60°C 로 유지하면서 저어준다. 생긴 침전을 거르고 ethanol로 재결정했다(연한 노란색 침전). 수득물 0.80g(83%).

원소분석: 이론치 C 49.54, H 3.72, N 11.56; 실험치 C 49.34, H 3.75, N 11.64.

(3) *bis*(N-Methylisonitrosobenzoylacetone Imino)Pd(II); Pd(IBA-N-Me)₂PdCl₂. (0.35g, 0.004mole)과 IBA(0.78g, 0.004mole)을 methanol 40ml에 녹이고 이 용액에 methylamine 0.5 ml(33% 수용액, 0.005mole)을 가한다. 약 2시간동안 60°C 로 유지하면서 저어준다. 생긴 결정을 거른 후 methanol과 benzene의 1:1 혼합용액으로 재결정한다(노란 침전). 수득물 0.80g(79%).

원소분석: 이론치 C 51.52, H 4.29, N 10.93; 실험치 C 51.58, H 5.09, N 10.29.

(4) *bis*(N-Ethylisonitrosobenzoylacetone Imino)Pd(II); Pd(IBA-N-Et)₂. (3)번과 같은 방법으로 합성하였는데 methylamine 대신에 ethylamine (0.5ml, 50% 용액, 0.005mole)을 가하였다. 생긴 결정은 ethanol로 재결정하였다(노란 침전). 수득물 0.75g (68%).

원소분석: 이론치 C 53.29, H 4.81, N 10.36; 실험치 C 52.02, H 5.07, N 10.29.

(5) *bis*(N-n-Propylisonitrosobenzoylacetone Imino)Pd(II); Pd(IBA-N-n-Pr)₂. (3)번과 같은 방법으로 합성하였는데 methylamine 대신에 n-propylamine(0.4ml, 0.005mole)을 가하였다. 생긴 결정은 ethanol로 재결정하였다(노란 침전). 수득물 0.71g(63%).

원소분석: 이론치 C 54.86, H 5.28, N 9.85; 실험치 C 55.47, H 5.77, N 9.86.

(6) *bis*(N-n-Butylisonitrosobenzoylacetone Imino)Pd(II); Pd(IBA-N-n-but)₂. (3)번과 같은 방법으로 합성하였다. methylamine 대신에 n-butylamine (0.3ml, 0.005mole)을 가하였다(노란 침전). 수득물 0.86g(72%).

원소분석: 이론치 C 56.34, H 5.70, N 9.39; 실험치 C 56.47, H 6.15, N 9.41.

(7) *bis*(N-Benzylisonitrosobenzoylacetone

Imino)Pd(II); Pd(IBA-N-Bz)₂. (3)번과 같이 합성하였다. methylamine 대신에 benzylamine (0.45ml, 0.005mole)을 가하였다(연한 노란 침전). 수득물 0.74g(56%).

원소분석: 이론치 C 61.41, H 4.52, N 8.43; 실험치 C 60.81, H 4.87, N 8.25.

Pd(IBA-NH)(IBA-NH')의 amine 교환 반응: 교환 반응에서 생성된 물질은 앞의 합성과정에서 나타난 물질과 같음이 분광학적인 자료(적외선, 자외선, 핵자기공명 스펙트라, 원소분석)에 의하여 밝혀졌다. 이들 반응 결과 생긴 생성물 및 그의 수득물은 다음과 같다.

(1) Methylamine; Pd(IBA-N-Me)₂: 수득물 0.374g(74%)

(2) Ethylamine; Pd(IBA-N-Et)₂: 수득물 0.47g(87%)

(3) n-propylamine; Pd(IBA-N-n-Pr)₂: 수득물 0.439(76%)

(4) n-Butylamine; Pd(IBA-N-But)₂: 수득물 0.38g(64%)

(5) Benzylamine Pd(IBA-N-Bz)₂: 수득물 0.45g(68%)

결과 및 고찰

Palladium 착물의 합성. 모든 분광학적인 분석 data는 합성한 IBA의 구조와 일치한다. 이 물질은 물에는 녹지 않으나 대부분의 유기용매에는 녹는다(chloroform, ethanol etc).

Pd(IBA-NH)(IBA-NH')의 amine 교환 반응에는 좌잉의 amine이 교환반응을 용이하게 하기 위하여 가하여졌다. amine 교환반응에서 입체장애가 큰 영향을 미치는 것 같다. 즉 상당히 bulky 한 n-butylamine 및 benzylamine과의 반응이 상당히 어려웠다. 본 논문에서는 Pd(IBA-NR)₂가 amine 교환 반응에 의하여 생성되었는데 이것은 니켈(II) 착물과 재미있는 비교가 된다. 즉 니켈(II)의 amine 교환 반응에서는 Ni(IBA-NH)(IBA-NR)로서 한쪽만 치환되고 또한 배위구조도 전술한 Iaa 착물과 같다. 이것은 팔라듐(II)이 니켈(II)보다 한 주기 밀의 원소이기 때문에 입체장애가 적게 걸리기 때문이다.

Table 1. Electronic spectra bands of Pd(II) complexes.

| Complexes | Absorption max cm^{-1} ($\epsilon \cdot \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | | | |
|---------------------------------------|---|---------------------------|---------------------------|-------------|
| Pd(IBA-NH) ₂ | 38,000(-10 ⁴) | 34,500(-10 ⁴) | 27,300(-10 ³) | 23,800(-10) |
| Pd(IBA-N-Me) ₂ | 37,500(-10 ⁴) | 34,599(-10 ⁴) | 27,500(-10 ³) | 23,800(-10) |
| Pd(IBA-N-Et) ₂ | 37,500(-10 ⁴) | 34,500(-10 ⁴) | 27,300(-10 ³) | 23,800(-10) |
| Pd(IBA-N- <i>n</i> -Pr) ₂ | 37,500(-10 ⁴) | 34,500(-10 ⁴) | 27,300(-10 ³) | 23,500(-10) |
| Pd(IBA-N- <i>n</i> -but) ₂ | 38,000(-10 ⁴) | 34,500(-10 ⁴) | 27,500(-10 ³) | 23,500(-10) |
| Pd(IBA-N-Bz) ₂ | 38,000(-10 ⁴) | 34,500(-10 ⁴) | 27,300(-10 ³) | 24,500(-10) |

Palladium 착물의 구조. 모든 팔라듐(II) 착물들은 사각평면 구조를 나타내는 반자성 물질이다. 팔라듐(II) 착물의 스펙트라는 50,000~16,000 cm^{-1} 의 영역에서 ethanol에 녹여서 측정하였다. 각 착물의 스펙트라는 상당히 유사한데 이는 각 착물의 구조가 상당히 유사함을 나타낸다. 모든 스펙트라는 33,000~38,000 cm^{-1} 에서 리간드의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이를 나타내는 강한 흡수띠를 나타낸다. 전하이동띠는 27,500 cm^{-1} 근처에서 나타났다. 팔라듐(II) 착물은 23,000 cm^{-1} 근처에서 아주 약한 띠를 나타냈다. 이러한 띠들의 위치와 세기로 미루어 보건 때 사각평면 팔라듐(II) 착물에서의 $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ 의 spin-allowed d-d 전이가 일어남을 알 수 있다.

KBr pellet에 의한 Pd(IBA-NR)₂의 4,000~200 cm^{-1} 범위에서의 IR 스펙트라도 역시 상당히 유사하다. Pd(IBA-NH)(IBA-NH')는 두개의 배위되지 않은 Carbonyl기의 띠를 나타내고 Pd(IBA-NR)₂는 한 개의 carbonyl기의 띠를 나타냈다. Pd(IBA-NH)(IBA-NH')는 3,200~3,400 cm^{-1} 에서 두개의 N-H 신축진동띠를 나타냈으나 Pd(IBA-NR)₂는 N-H 신축진동띠를 나타내지 않았다. 따라서 두개의 N-H가 N-R로 교환되었음을 알 수 있다. 팔라듐(II) 착물은 1,210~1,240 cm^{-1} 에서 강한 흡수띠를 나타내는 데 이는 질소가 배워진 N-O 신축진동띠이다. Pd(IBA-NH)(IBA-NH')에서는 산소가 배워진 N-O신축진동띠가 더욱 낮은 진동수에서 나타나야 하는데 방향족에 의한 띠와 겹침으로서 확인할 수가 없었다.

IR data와 잘 일치하여 MeOD에서 Pd(IBA-NH)(IBA-NH')의 NMR 스펙트라는 δ 7.9와 δ

Table 2. Important infrared bands of Pd(II) Complexes (cm^{-1}).

| Complexes | N-H Stretching | C=O | N-O(N-coord) Stre |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Pd(IBA-NH) ₂ | 3220 m 3235 m | 1570 w 1620 vs | 1240 s |
| Pd(IBA-N-Me) ₂ | — | 1625 vs | 1235 s |
| Pd(IBA-N-Et) ₂ | — | 1625 vs | 1220 s |
| Pd(IBA-N- <i>n</i> -Pr) ₂ | — | 1630 vs | 1230 s |
| Pd(IBA-N- <i>n</i> -But) ₂ | — | 1620 vs | 1225 s |
| Pd(IBA-N- <i>n</i> -Bz) ₂ | — | 1635 vs | 1225 s |

m : medium, s : strong w : weak vs : very strong.

Table 3. Proton nuclear magnetic resonance signals of Pd(II) complexes (δ , ppm).

| Complexes | N-H | =C-CH ₃ | N-R |
|---------------------------------------|----------|--------------------|---|
| Pd(IBA-NH) ₂ | 7.9, 8.8 | 2.12, 2.31 | |
| Pd(IBA-N-Me) ₂ | — | 2.18 | 3.45(CH ₃) |
| Pd(IBA-N-Et) ₂ | — | 2.20 | 1.18 t (CH ₃) 3.90 q (CH ₂) |
| Pd(IBA-N- <i>n</i> -Pr) ₂ | — | 2.19 | 1.01 t (CH ₃) 1.70 m (CH ₂) 3.92 t (CH ₂) |
| Pd(IBA-N- <i>n</i> -but) ₂ | — | 2.19 | 1.00 d (CH ₃) 1.5 m (CH ₂) 3.93 t (CH ₂) |
| Pd(IBA-N-Bz) ₂ | — | 2.17 | 4.86(CH ₂) 5.2(C ₆ H ₅) |

d : doublet t : triplet, q : quartet, m : multiplet.

8.8에서 두개의 N-H의 수소 피이크가 나타났으나 그 밖의 팔라듐(II) 착물에서는 알킬 치환에 의하여 N-H 수소 피이크가 나타나지 않았다. IBA에서 88.8에 나타났던 NOH기의 수소 피이크가 팔라듐(II) 착물에서는 없어졌다. 이는 NOH기의 수소 원자가 착물을 형성하면서 팔라듐(II)에 의하여 치환되었음을 보여준다.

이상의 사실로부터 phenyl기의 도입이 배위

자리 등에 영향을 주지 못하였음을 알게 됐고 Pd-(IBA-NH)(IBA-NH')는 다음과 같은 사각 평면 구조를 나타냄을 확인했다. 즉 한쪽의 IBA imine은 6 환 고리를 형성하면서 isonitroso기의 산소를 통하여 팔라듐(II)에 배위되고 다른 한쪽의 imine은 5 환 고리를 형성하면서 isonitroso기의 질소를 통하여 팔라듐(II)에 배위된다. 이

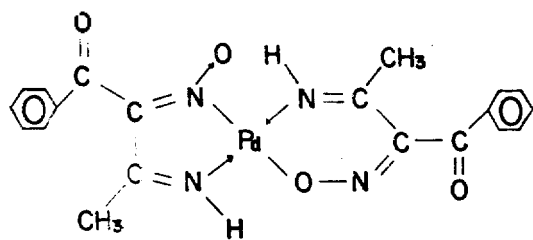
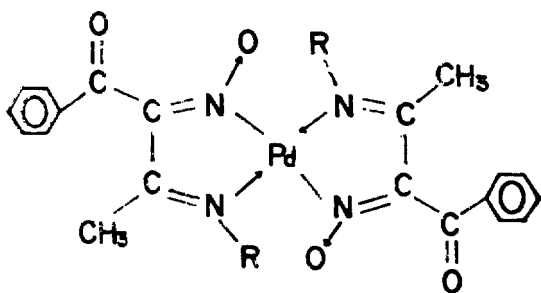


Fig. 2.



R = alkyl group

Fig. 3.

것은 니켈(II) 착물과 같은 구조이다.

한편, Pd(IBA-NR)₂는 다음과 같이 양쪽의 리간드가 다 질소를 통하여 배위한다. 즉 5 환 고리를 이룬다.

이것은 니켈(II) 착물과 다른 구조인데 이는 양쪽에서 같이 알킬 치환을 일으키는 배위체 장애가 니켈(II)보다 팔라듐(II)에 적게 걸리기 때문인 것 같다.

인용문헌

1. T. W. J. Taylor and E. K. Ewank, *J. Chem. Soc.*, 2818 (1926).
2. C. Djardjevic, J. Lewis and R. S. Nyholm, *ibid.*, 4778(1962).
3. K. G. Das, D. N. Sen and N. Thankarajan, *Tetrahedron Lett.*, 869(1968).
4. M. J. Lacey, C. C. Macdonald, J. S. Shanon and P. J. Collin, *Aust. J. Chem.*, 23, 2279(1970).
5. K. S. Bcse, B. C. Sharma and C. C. Patel, *Inorg. Chem.* 12, 120(1973).
6. Man Ho Lee, D. S. Oh and K. W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, 22, 19, (1978).
7. A. I. Vogel, "A textbook of practical organic chemistry," 3rd Ed., P. 865. John Wiley, New York, 1956.
8. John F. Brown, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 6341(1955)
9. R. A. Krawse, N. B. colthup and D. H. Busch, *J. Phys. Chem.*, 65, 2216 (1961).