

**Ambidentate Ligand 의 금속착물 (제 2 보),
Isonitrosobenzoylacetone 의 코발트(III) 및 팔라듐(II) 착물**

李萬浩 · 吳岱燮* · 金修漢**

경북대학교 공과대학 응용화학과

*경북대학교 사범대학 화학과

**육군제 3 사관학교 교수부 화학과

(1979. 7. 23 접수)

**Metal Complexes of Ambidentate Ligands (II). Cobalt(III)
and Palladium(II) Complexes of Isonitrosobenzoylacetone**

Man Ho Lee, Dae Sub Oh* and Soo Han Kim**

*Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Kyungpook National
University, Taegu 635, Korea*

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

***Department of Chemistry, The 3rd Military Academy, Youngchon, Korea*

(Received July 23, 1979)

요 약. Ambidentate 리간드인 isonitrosobenzoylacetone 을 리간드로 하는 금속착물, *tris*(isonitrosobenzoylacetonato)cobalt(III) 및 *bis*(isonitrosobenzoylacetonato)palladium(II)을 합성한 후 분광학적 방법에 의하여 이들의 결합구조를 조사하였다. 즉 착물에서 리간드는 아세틸기의 산소 및 이소니트로소기의 질소원자를 통하여 금속에 배위되어 5원의 킬레이트고리를 이루고 있음을 알 수 있었다.

이 결합구조는 Patel 과 Haldar⁴ 등이 얻었던 isonitrosoacetylacetone 착물의 그것들과 유사하다.

ABSTRACT. Isonitrosobenzoylacetone is particularly interesting, as the isonitroso group has two potentially coordinating sites which can compete with the carbonyl groups in forming bonds with the metal ions. In this paper *tris*(isonitrosobenzoylacetonato)cobalt(III) and *bis*(isonitrosobenzoylacetonato)palladium(II) have been prepared, and their structures have been investigated.

Spectroscopic studies lead to the conclusion that the both complexes do not contain an OH group in the chelated five-membered ring structure in which the ligand coordinates to metal through oxygen of the acetyl group and nitrogen of the isonitroso group.

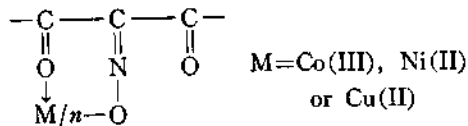
The coordination manner of this ligand is similar to that of isonitrosobenzoylacetone obtained by Patel and Haldar⁴.

1. 서 론

β -Diketone의 금속착물에 관한 연구¹는 지금까지 많이 보고된 바 있으나 β -diketone의 이소니트로소 화합물의 금속착물에 관한 연구^{2~4}는 보고된 것이 비교적 적다.

전보²에서 밝힌 바와 같이 이소니트로소기(=N-O)는 금속에 결합할 수 있는 배위원자를 2개(N 및 O) 갖고 있으므로 β -diketone의 α -이소니트로소 화합물은 착물을 형성할 때 여러 가지의 결합이성체를 만들 수 있는 흥미있는 ambidentate 리간드이다. 지금까지 문헌에 보고된 β -diketone의 α -이소니트로소화합물의 금속착물에 관한 연구는 다음과 같다.

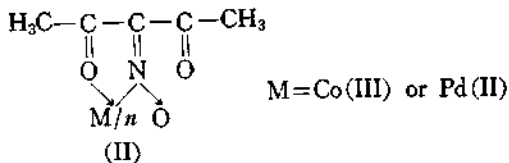
즉 1926년 Taylor 및 Ewbank³는 처음으로 β -diketone의 α -이소니트로소 화합물인 isonitrosoacetylacetone, isonitrosobenzoylacetone 및 isonitrosoethylacetoacetate 등을 리간드로 한 몇가지 금속착물을 합성하여 다음과 같은 (I)의 구조를 가질 것으로 추측하였다.



(I)

(I)의 구조에서는 금속이 리간드의 카르보닐기의 산소 및 이소니트로소기의 산소와 결합하여 六員고리를 이루고 있음을 알 수 있다.

그 후 1967년 Patel 및 Haldar⁴는 앞에서 이미 연구된바 있는 리간드중의 하나인 isonitrosoacetylacetone (H-IAA)의 cobalt(III)착물인 Co(IAA)₃를 합성하고 분광학적 실험결과에 의하여 그 구조가 (I)이 아닌 (II)와 같다고 제안하였다.



(II)

(II)의 구조에서는 금속이 리간드의 카르보닐

기의 산소 및 이소니트로소기의 질소와 결합하여 五員고리를 이루고 있음을 알 수 있다. 또한 1970년 Talwar 및 Haldar⁵는 isonitrosoacetylacetone (H-IAA)의 palladium(II)착물인 cis 및 트랜스 Pd(IAA)₂를 각각 합성하고 역시 분광학적 실험결과에 의하여 그 구조가 (II)와 같음을 확인하였다.

본 연구에서는 β -diketone의 α -이소니트로소 화합물의 하나인 isonitrosobenzoylacetone을 리간드로 하여 금속착물을 만들때 금속이 이소니트로소기의 산소 및 질소중에서 어떤 원자와 결합하며 앞의 (I) 및 (II) 구조중에서 어떤 구조를 가질 것인지를 분광학적 방법을 통하여 다시 한번 확인하고자 한다. 또한 이미 연구된 바 있는 isonitrosoacetylacetone(H-IAA) 대신에 한쪽 메틸기를 입체적으로 보다 큰 페닐기로 치환시킨 isonitrosobenzoylacetone을 리간드로 하여 코발트(III) 및 팔라듐(II)착물을 합성하고 페닐기의 치환에 따른 입체효과를 조사하고자 한다.

여기서 연구할려는 코발트(III)착물은 1926년 Taylor 및 Ewbank³에 의해 처음으로 합성되어 그 구조가 (I)과 같으리라고 추정된 바 있으나 분광학적 실험결과는 없으며 팔라듐(II)착물은 지금까지 연구된바 없는 새로운 착물이다.

2. 실험

2.1 시약 및 기기

본 실험에 사용된 시약은 1급시약으로서 정제하지 않고 사용하였다. 리간드인 isonitrosobenzoylacetone (H-IBA)은 ethylacetate와 acetophenone을 Claisen 축합시켜 benzoylacetone⁶을 만든 후 이것을 nitrosation시켜 합성하였다. 합성한 리간드는 녹는점 116°C로서 문헌치¹와 일치하였다.

원소분석은 Hewlett-Packard 185B를 사용하여 C, H, N을 분석하였으며 UV 및 Visible spectra는 Cary 17 Spectrophotometer를 사용하여 파장범위 200~700 nm에서 메탄올을 용매로 하여 측정하였다.

적외선스펙트럼은 Perkin-Elmer 567을 사용하여 KBr pellet 및 Nujol mull 방법에 의해 400

~4000 cm^{-1} 에서 측정하였다. 핵자기공명스펙트럼은 Varian T-6Q Spectrometer를 사용하여 CDCl_3 용매에서 tetramethylsilane를 내부표준물질로 하여 측정하였다.

2.2 착물의 합성

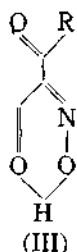
tris(Isonitrosobenzoylacetonato)cobalt(III), Co(IBA)_3 . $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.47g (0.002몰)을 물 20 ml에 녹인 용액과 isonitrosobenzoylacetonone (H-IBA) 1.15g (0.006몰)을 에탄올 20ml에 녹인 용액을 섞어주고 10% 과산화수소용액 5ml를 가한후 50°C로 가열하였다. 30% 식초산나트륨수용액을 가하여 용액의 pH를 4.5로 조정하고 2시간동안 가열 환류시킨후 부피를 절반가량으로 증발시켜 실온으로 냉각하였다. 이때 생성된 갈색침전을 여과하고 증류수로 씻어준 후 건조시킨 다음 벤젠에 녹여 *n*-hexane으로 재결정하고 50°C에서 진공 건조시켰다. 수율은 0.37g (30%)이었다.

bis(Isonitrosobenzoylacetonato)palladium(II), Pd(IBA)_2 . PdCl_2 0.35g (0.002몰)을 물 20 ml에 녹인 용액과 isonitrosobenzoylacetonone 0.78g (0.004몰)을 에탄올 20 ml에 녹인 용액을 섞어주고 50°C로 가열하였다. 30% 식초산나트륨수용액을 가하여 용액의 pH를 4.5로 조절하고 용액의 부피를 절반으로 증발시켜 노란색의 팔라듐착물을 합성하였다. Chloroform에 녹여 *n*-hexane을 가하여 재결정하였다. 수율은 0.32g (32%)이었다.

3. 결과 및 고찰

리간드인 isonitrosobenzoylacetonone (H-IBA)은

분자내수소결합을 거의 하고 있지 않음을 적외선 및 핵자기공명스펙트럼 (Fig. 2 및 Fig. 5)에 의하여 알 수 있다. 즉 OH기의 신축진동에 의한 적외선 흡수는 3,390 cm^{-1} 에서 강하게, 그리고 OH기의 핵자기공명은 δ 8.79 ppm에서 일어나고 있다. 이에 비해 이미 연구된 바 있는 리간드인 isonitrosoacetylacetonone (H-IAA)⁴의 OH기에 의한 흡수는 3,225~3,530 cm^{-1} 에서 약하게, 그리고 δ 11.35 ppm에서 공명이 일어나며 따라서 강한 분자내 수소결합을 하고 있음을 알 수 있다. H-IBA가 H-IAA에 비하여 수소결합을 잘 이룰 수 없는 것은 (III)과 같은 구조에서 페닐기에 의한 입체적 방해효과등의 이유때문으로 추정된다.



R=CH₃ for H-IAA

φ for H-IBA

Isonitrosobenzoylacetonone (H-IBA)을 리간드로 하는 코발트(III) 및 팔라듐(II)착물은 각각 갈색 및 황색으로서 공기중에서 안정하였으며 물에는 거의 녹지 않으나 유기용매에는 상당히 녹는 결정이었다. 합성한 이들 착물의 원소분석치 및 녹는점은 Table 1과 같으며 금속과 리간드의 비는 코발트(III)착물에서 1:3, 팔라듐(II)착물에서 1:2로서 이들의 분자식은 각각 Co(IBA)_3 및 Pd(IBA)_2 임을 알 수 있다.

Table 1. Chemical analysis data.

Compounds	Color	m. p		C(%)	H(%)	N(%)
H-IBA		116	Calc	62.8	4.71	7.33
			Found	63.0	4.57	7.37
Co(IBA)_3	Brown	165	Calc	57.2	3.82	6.68
			Found	57.5	3.93	6.73
Pd(IBA)_2	Yellow	206*	Calc	48.3	3.29	5.76
			Found	47.5	3.12	5.74

*Decomposition temperature.

UV 및 Visible 스펙트럼 (Fig. 1)에 의하면 리간드인 H-IBA는 240 nm ($\epsilon 10^4$)에서 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 흡수를 나타내며, 착물에서는 240~260

nm ($\epsilon 10^4$)에서 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이 및 340~360 nm ($\epsilon 10^3$)에서 전하이동에 의한 흡수가 일어남을 볼 수 있다. 착물형성에 의한 금속이온의 $d-d$ 전이에 의

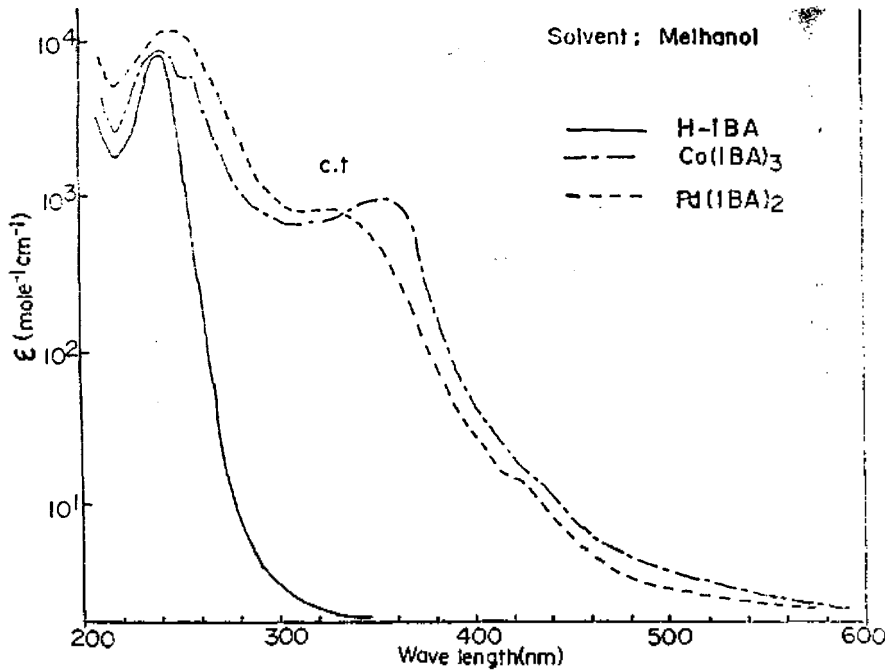


Fig. 1. Electronic spectra of ligand and complexes.

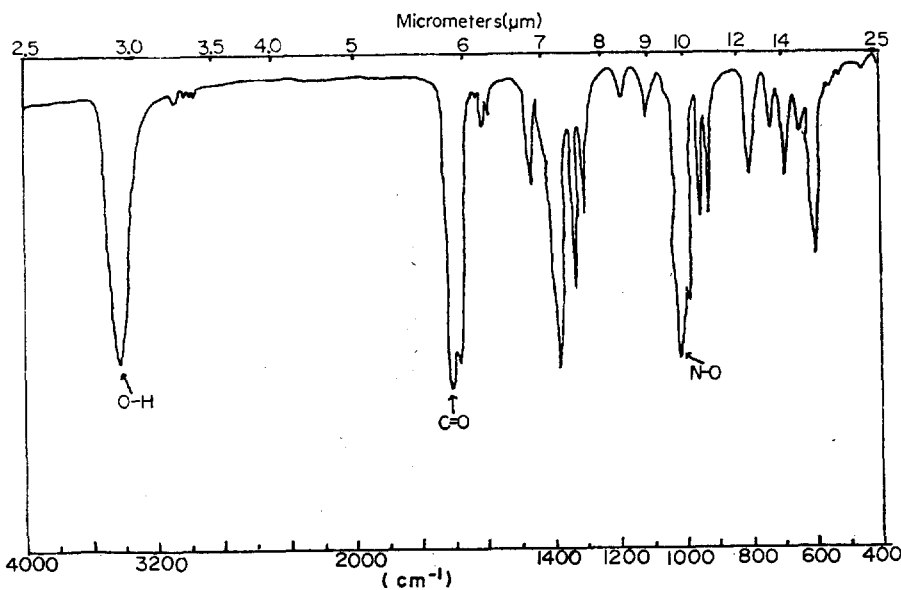


Fig. 2. IR spectra of H-IBA with KBr pellet.

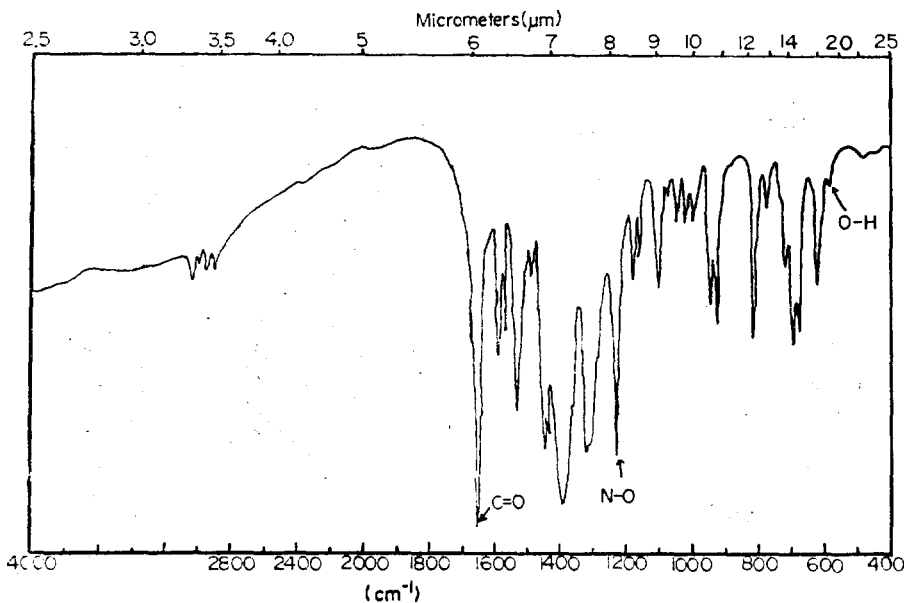


Fig. 3. IR spectra of Co(IBA)₃ with KBr pellet.

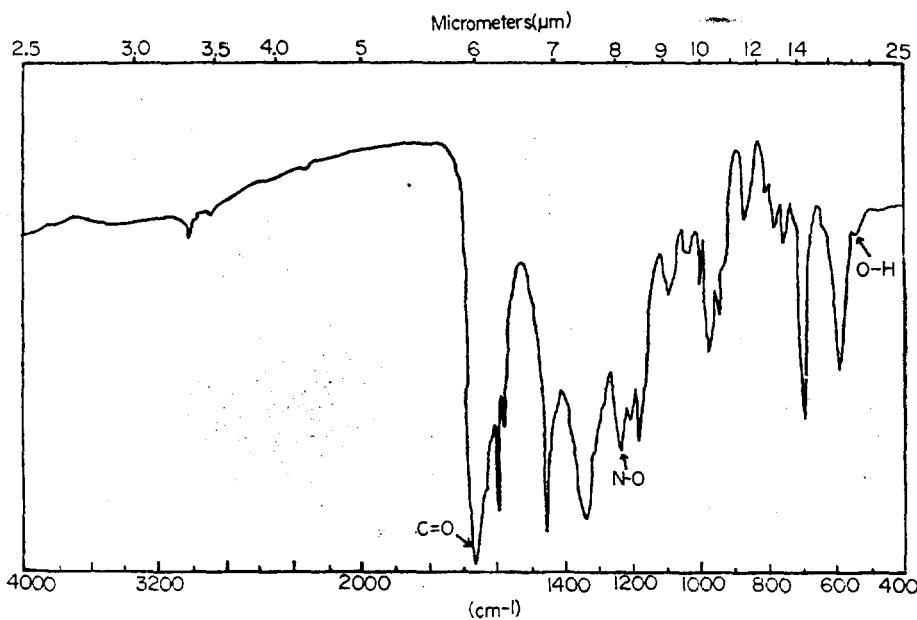


Fig. 4. IR spectra of Pd(IBA)₂ with KBr pellet.

한 흡수는 관찰되지 않았으며 이것은 $d-d$ 전이의 흡수세기가 매우 낮고 강한 전하이동 흡수와 겹쳐서 구별이 곤란하기 때문인 것으로 생각된다.

리간드 및 착물들의 적외선 흡수스펙트럼은

Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4와 같으며 그 중요한 흡수대는 Table 2와 같다.

OH 기의 신축진동에 의한 흡수가 리간드인 H-IBA 에서는 $3,390\text{ cm}^{-1}$ 에서 일어나고 있으나 착물인 Co(IBA)₃ 및 Pd(IBA)₂ 에서는 이의 흡수

Table 2. Important vibrational bands* (cm⁻¹)

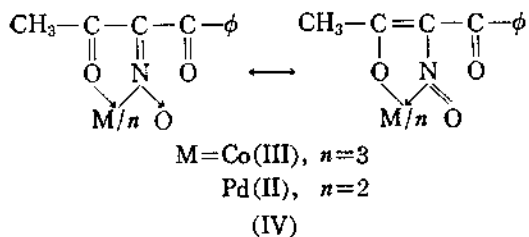
Compounds	O—H	C=O	N—O	M—N**	C=O...M
H-IBA	3390 _{vs}	1692 _{vs} 1675 _{vs}	993 _{vs}	—	—
Co(IBA) ₃	—	1655 _{vs}	1235 _s	590 _w (?)	1530 _s
Pd(IBA) ₂	—	1650 _{vs}	1225 _m	540 _w (?)	1620 _s

*KBr pellet technique. **Co(DMG)X 510~520 cm⁻¹_w, Co(IAA)₃ 593, 587 cm⁻¹_w, Pd(DMG)₂ 505 cm⁻¹_w, Pd(IAA)₂ 613 cm⁻¹_m.

가 없어졌다. 그리고 C=O 기의 신축진동에 의한 흡수가 H-IBA 에서는 1,672 및 1,695 cm⁻¹ 에서 일어나고 있으나 Co(IBA)₃ 및 Pd(IBA)₂ 에서는 각각 1,655 및 1,650 cm⁻¹ 에서 일어나고 있다.

그러나 금속에 결합된 C=O 기의 흡수는 Co(IBA)₃ 1,530 cm⁻¹, 및 Pd(IBA)₂ 1,620 cm⁻¹ 으로서 앞의 결합되지 않은 C=O 보다 낮은 진동수에서 일어나고 있다. 따라서 착물에서는 금속이 리간드의 한쪽 C=O 기에 결합되어 있음을 알 수 있다. 참고로 [Ni(acetylacetonate)]에서 결합된 C=O 기의 흡수는 1,600 및 1,530 cm⁻¹ 에서 일어난다⁷.

N-O 기의 신축진동에 의한 흡수는 H-IBA 에서 993 cm⁻¹ 에 일어나며, 착물에서는 Co(IBA)₃ 1,235 cm⁻¹ 및 Pd(IBA)₂ 1,225 cm⁻¹ 로 H-IBA 에 비해 높은 진동수쪽으로 이동된 것을 알 수 있다. 이것은 착물에서 N-O 결합의 이중성이 증가된 것임을 의미하며 또한 N-O 기의 질소에 금속이 결합되어 있기 때문이다. 만일 Taylor 및 Ewbank³ 가 제안한 바와 같이 N-O 기의 산소에 금속이 결합된다면 N-O 기의 흡수는 H-IBA 에 비해 낮은 진동수쪽으로 이동하게 될 것이다. N-O 결합의 이중성의 증가는 (IV)와 같은 공명으로 설명할 수 있다.



이 값은 isonitrosoacetylacetonone (H-IAA)의 1,200 cm⁻¹ 에 비해 Co(IAA)₃⁴ 1,292 cm⁻¹ 및 Pd(IAA)₂⁵ 1,275 cm⁻¹ 와 비슷하다. 또한 dimethylglyoxime (H-DMG)에서는 1,145 cm⁻¹ 이나 Pd(DMG)₂ 1,250 cm⁻¹, Ni(DMG)₂ 1,235 cm⁻¹ 에서 N-O 신축진동에 의한 흡수가 일어난다⁸. 이들 착물은 모두 N-O 기의 질소에 금속이 결합되어 있다는 사실이 알려져 있다. 일반적으로 이소니트로소 화합물에서 N-O 신축진동에 의한 흡수는 950~1,100 cm⁻¹ 에서 강하게 일어남이 알려져 있다⁹.

금속 (M)-N 신축진동에 의한 흡수는 Co(IBA)₃ 에서 590 cm⁻¹, Pd(IBA)₂ 에서는 540 cm⁻¹ 에서 약하게 일어나고 있는 것으로 추정된다. 이 값은 M-N 결합을 이루고 있는 Co(IAA)₃⁴ 의 593, 587 cm⁻¹ 및 Pd(IAA)₂⁵ 의 613 cm⁻¹ 과 비슷하다. 그러나 M-N 결합이 없는 tris(acetylacetonato)Co(III) 및 bis(acetylacetonato)Pd(II) 에서는 500~600 cm⁻¹ 에서 아무런 흡수를 보이지 않는다¹⁰. 적외선스펙트럼 결과에 의하면 착물에서 리간드의 C=O 기의 산소 및 N-O 기의 질소가 금속에 배위되어 있음을 알 수 있다.

리간드 및 착물의 핵자기공명스펙트럼은 Fig. 5와 같으며, 그 중요한 공명피크는 Table 3과 같다. OH 기의 공명피크는 리간드인 H-IBA 에서는 δ 8.79 ppm 에서 나타나나 착물인 Co(IBA)₃ 및 Pd(IBA)₂ 에서는 없어진 것을 볼 수 있다. 메틸기에 의한 공명피크는 H-IBA 에서 2.53 ppm 이며, Co(IBA)₃ 에서 2.62 ppm, Pd(IBA)₂ 에서 1.85 ppm 이었다. 그리고 페닐기에 의한 공명은 H-IBA 7.56~7.83 ppm, Co(IBA)₃ 7.42~7.85 ppm 및 Pd(IBA)₂ 7.47~7.78 ppm 에서 일어나

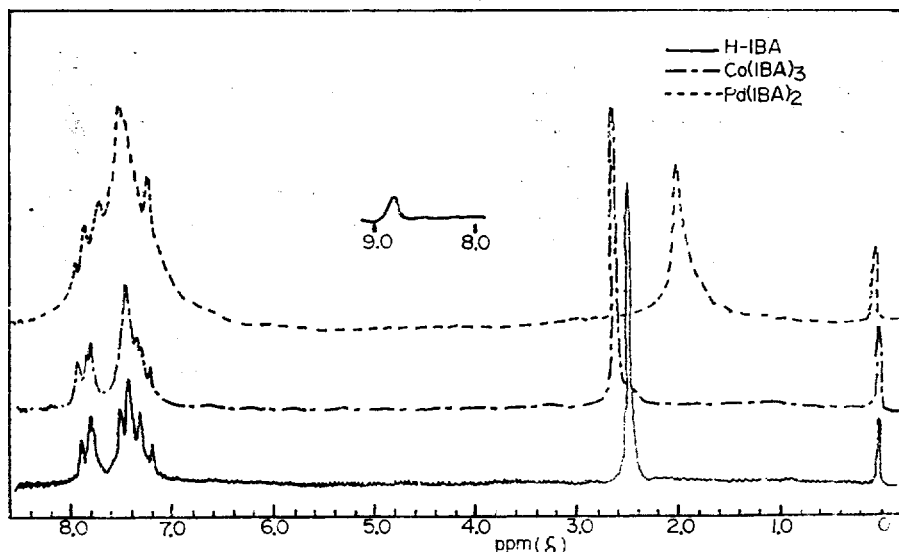


Fig. 5. NMR spectra of ligand and complexes.

Table 3. Important proton nmr bands* (δ in ppm).

Compounds	CH ₃	ϕ	OH
H-IBA	2.53	7.56 7.83	8.79**
Co(IBA) ₃	2.62	7.42 7.85	—
Pd(IBA) ₂	1.85	7.47 7.78	—

* Solvent: CDCl₃; internal reference: TMS. **H-IAA 11.35ppm.

고 있다. 여기서 착물생성에 의하여 메틸기의 공명위치가 페닐기의 그것보다 많이 이동되었으므로 금속이 아세틸기의 산소에 결합되어 있을 것으로 추측된다. 또한 이 결과는 페닐기의 입체효과 때문에 벤조일기 보다는 아세틸기의 산소에 금속의 결합이 쉬울 것이라는 기대와도 일치한다.

이상의 분광학적 실험결과를 종합하여 보면 리간드인 isonitrosobenzoylacetone 은 코발트(III) 및 팔라듐(II)과 착물을 형성할 때 수소를 한개

니트로소기(N-O)의 질소가 금속에 배위되어 (IV)와 같은 구조를 가질 것으로 추정된다. 이 구조는 β -diketone의 α -이소니트로소 화합물의 배위방법에 있어 이미 발표된 (I)의 구조가 아닌 (II)의 구조와 일치하는 것임을 알 수 있다. 또한 H-IAA 대신에 H-IBA 를 리간드로 사용했을 때 페닐기의 입체효과는 리간드자체의 분자내 수소결합에는 큰 영향을 미치고 있으나 착물형성에서는 영향이 없음을 알 수 있다.

인용문헌

- (a) W. C. Fernelius and B. E. Bryant, *Inorg.*

잃어버리고서 아세틸기($\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})$)의 산소 및 이소

- Syn.*, 5, 105 (1957); (b) J. P. Fackler, Jr., *Progress in Inorg. Chem.*, 7, 361 (1966).
2. M. H. Lee, D. S. Oh and K. W. Lee, *J. Kor. Chem. Soc.*, 22, 19 (1978).
3. T. W. J. Taylor and E. K. Ewbank, *J. Chem. Soc.*, 2818 (1926).
4. N. J. Patel and B. C. Haldar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1037 (1967).
5. U. B. Talwar and B. C. Haldar, *ibid.*, 32, 213 (1970).
6. A. I. Vogel, "A Textbook of Practical Organic Chemistry", 3rd Ed., P. 865, 1976.
7. R. G. Charles and M. A. Pawlikowski, *J. Phys. Chem.*, 62, 440 (1958).
8. (a) R. Blinc and D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, 4536 (1958); (b) A. Bigotto, G. Costa, V. Galasso and G. De Alti, *Spectrochem. Acta*, 26 A, 1939 (1970).
9. (a) R. A. Krawse, N. B. Colthup and D. H. Busch, *J. Phys. Chem.*, 65, 2216 (1961); (b) J. F. Brown, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 6341 (1955).
10. M. Mikami, I. Nakagawa and T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 23A, 1037 (1967).