

## Cycloamine 계의 팔라듐 착물의 합성과 그 화학적 성질

吳相午<sup>†</sup> · 鄭德泳

경북대학교 자연과학대학 화학과  
(1985. 4. 8 접수)

## The Preparation and its Chemical Properties of Palladium Complexes with a series of Cycloamine

Sang-Oh Oh<sup>†</sup> and Duck-Young Chung

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

(Received April 8, 1985)

**요약.** 이미 연구된 황 및 질소를 배위자로 가지는 금속 착물의 항종양 활성에 근거하여 sulfoxide 와 cycloamine 계의 Pd(II) 착물들을 합성하였고 이들에 대한 확인과 성질은 다음과 같다. 원소 분석 및 질량 분석으로써 착물에 대한 존재원소의 함량과 분자량을 측정하였고, 가시 및 자외선 스펙트라와 핵자기 공명 스펙트라로부터 배위자와 금속간의 결합을 확인하였고, 적외선 스펙트라로부터는 배위자의 배위 자리와 그 구조를 추정하였다. 이들 착물은 노란색 결정으로 메탄올과 클로로포름에 녹으며 물과 그 밖의 일반 유기용매에는 잘 녹지 않는다.

**ABSTRACT.** We synthesized Pd(II) complexes containing sulfoxide and cycloamine series on the basis of the fact that many workers had the foresight to suggest anticancer activities using Pd(II) complexes with sulfur, nitrogen, or nucleic acid relatives as ligands particularly. The identification and characterization of these complexes are followed; content rates of atoms and molecular weights are confirmed by Elemental Analysis and Mass spectra, bonding of metal and ligands by UV-Vis. spectra and NMR spectra, and donor sites of ligands and configuration of complexes by IR spectra. These are yellow crystals, soluble in methanol and chloroform, and insoluble in H<sub>2</sub>O and the other common organic solvents.

### 1. 서 론

1969년 B. Rosenberg 등에 의해 발견된<sup>1</sup> dichlorodiammine platinum(II)-(DDP)의 시스 이성체에 대한 제암성이 보고된 이래 항암제<sup>2</sup>에 대한 연구가 활발해졌다.<sup>3</sup> 구미에서 연구 개발된 이 DDP는 방광암, 고환종양, 난소암, 두경부의 암등에 유효하여 1978년 미국의 식품 약품국에서 허가 사관되었다.

이후 영국에서는 Neoplatin이란 이름으로, 불

란서에서는 cisplatyl이란 이름으로 허가 판매되고 있으며 일본에서는 현독성이 큰 이유로 무시되었으나 그 효과에 착안하여 임상 실험되고 있다. 그러나 대개의 백금착물이 암억제에는 효과가 있으나, 현독성, 구토, 난청등의 강한 부작용과 심한 고통을 주는 결함이 있다. 이와같이 백금착물의 결점을 보완하는 방법으로 백금과 같은 죽인 팔라듐 착물로 대체하는 방법이 최근 강구되고 있다.

이는 이미 1976년 Hamburg<sup>4</sup> 학회에서 팔라듐

착물의 암 억제성이 보고된 바 있으며 Newkome<sup>5</sup> 등의 미국 학자들은 팔라듐 착물을 합성하고 시스 및 트란스형에 따른 제암성을 연구하였다.<sup>6</sup> 팔라듐 착물은 백금 착물에 비해 염소이온이 물과 쉽게 교환되는데 이러한 Pd(II) 착물을 여러 가지 만들어 유효한 암억제제를 개발하고 그 반응기구를 규명할 필요가 생기게 되었다. 요사이 몇 년동안 백금 혹은 팔라듐의 한 자리 혹은 두 자리 배위자를 가지는 질소를 함유하는 비이탈 배위자를 가진 착물이 많이 합성되어<sup>7</sup> 그 구조와 암억제 활성의 상관성이 보고되었다.<sup>8</sup> 본 실험에서도 이와 유사한 일차 cycloamine 과 sulfoxide 의 팔라듐 착물을 합성하고 분광학적 연구로부터 이들 착물의 성질과 구조를 조사하였다.

## 2. 실험

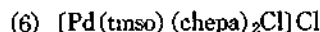
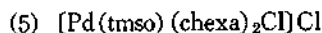
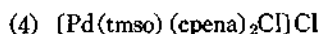
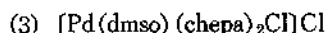
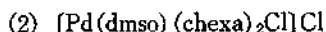
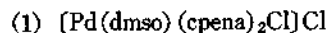
(1) 시약. 본 실험은 모두 특급 시약을 그대로 사용하였으며 dimethyl sulfoxide 는 물을 제거하기 위해 정제하여 사용하였다.

(2) 착물의 합성. 본 실험에서 출발물질로 사용한 Pd(dmsO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 및 Pd(tmsO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>는 Price<sup>9</sup> 이 보고한 방법에 따라 합성하였다. 이하에서 사용되는 약어는 다음과 같다.

dmsO: dimethyl sulfoxide, tmsO: tetramethylene sulfoxide, cam: cycloamine, cpna: cyclopentyl amine, chexa: cyclohexyl amine, chepa: cycloheptyl amine.

메탄올 75ml 에 Pd(dmsO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1mmole 을 가하여 약 45°C 에서 가열하여 녹이고 이 과정에서 생기는 검은색 고체는 여과하여 제거시킨다. 오랜 지색의 이 용액에 cycloamine 을 2mmole 가하여 50°C 를 유지하면서 5~15분간 환류시킨다. 이 용액을 실온으로 냉각한 후 여과하여 노란색 용액을 얻는다. 이 용액을 데시케이터에서 하루동안 방치하면 용액이 농축되어 감에 따라 침전이 형성되기 시작한다. 이 침전물을 거르고 에테르로 여러번 씻은 후 메탄올-에테르의 혼합용매로 온도에 따른 용해도 차이를 이용하여 재결정한다.

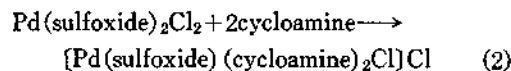
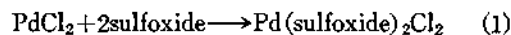
이러한 방법으로 생성된 착물은 다음과 같다.



(3) 착물의 분석 및 기기. 합성한 착물에 대한 탄소, 수소, 질소의 함량 분석은 Hewlett Packard 185B Carbon, Hydrogen, Nitrogen analyzer 를 이용하였고 금속의 함량 분석은 Atomic Absorption spectra 로 얻었으며, 분자량 결정은 Shimadzu 사의 질량 스펙트로메타로 측정하였고, 적외선 스펙트라는 Shimadzu IR 430을 사용하여 KBr disk 법으로 얻었으며 핵자기 공명 스펙트라는 60MHz 의 Varian EM-360 으로 얻었다. 가시 및 자외선 스펙트라는 Shimadzu UV-210A 를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

PtCl<sub>2</sub>(o-phenylenediamine)은 암억제 활성이며 이와 유사한 PtCl<sub>2</sub> (1,2-cyclohexanediamine)은 Cleare<sup>10</sup>, Connors<sup>11</sup> 등의 연구자에 의하여, 또는 Gale<sup>12</sup>, Speer<sup>13</sup> 등에 의하여 암 억제력이 높다는 보고가 있다. 따라서 본인들은 이와 유사한 팔라듐 착물을 아래 반응식과 같이 합성하였다.



합성한 착물을 건조하여 원소 분석한 결과는 Table 1과 같다. 분자식을 정한 결과 [Pd(dmsO)(cam)<sub>2</sub>Cl]Cl 형과 [Pd(tmsO)(cam)<sub>2</sub>Cl]Cl 형의 착물로 투명 결정체이며 노란색을 띠고 있다.

질량 스펙트라. 이들 착물은 고온에서 불안정하여 sulfoxide 와 염소 이온은 배위된 밖으로 쉽게 밀려난다. 이는 고온에서 리간드가 이탈하여 형성된 검은색 고체<sup>15</sup>를 적외선 스펙트라로 측정하여 보면 S-O 신축 진동이 거의 사라짐으로써 알 수 있다. 즉 이들 착물이 질량 분석기에서 기체화될 때 sulfoxide 와 염소 이온이 먼저 이탈함으로써 착물 자체의 분자량은 측정되지 않는다. 따라서 이들 착물에 대해 금속과 배위자간의 결

Table 1. Elemental analytical data for complexes

Complex	Component			
	C %	H %	N %	Pd %
[Pd(dmsO) (cpena) <sub>2</sub> Cl]Cl	33.80 (33.84)	6.61 (6.58)	5.88 (6.58)	25.55 (25.01)
[Pd(dmsO) (chexa) <sub>2</sub> Cl]Cl	37.20 (37.05)	7.52 (7.06)	6.69 (6.17)	23.89 (23.47)
[Pd(dmsO) (chepa) <sub>2</sub> Cl]Cl	39.25 (39.88)	8.30 (7.48)	5.52 (5.82)	21.75 (22.10)
[Pd(tmso) (cpena) <sub>2</sub> Cl]Cl	37.93 (37.18)	5.85 (6.64)	5.79 (5.31)	23.67 (23.57)
[Pd(tmso) (chexa) <sub>2</sub> Cl]Cl	39.79 (40.01)	7.89 (7.09)	4.64 (5.00)	22.64 (22.20)
[Pd(tmso) (chepa) <sub>2</sub> Cl]Cl	42.14 (42.56)	8.21 (7.49)	4.53 (4.73)	21.23 (20.97)

합비의 추정은 불가능하다. 상대 강도 100의 바탕 봉우리에 해당하는 m/e 42-(1) (4), m/e 56-(2) (5), m/e 43-(3) (6)의 값은 아민 분자의 고리가 깨어짐으로써 생성되는 세 개 혹은 네 개의 메틸렌기와 아민기에 의한 값이다. 측정 과정에서 이탈된 염소 이온과 Sulfoxide 분자는 각각 m/e 36과 m/e 79-(1) (2) (3), m/e 104-(4) (5) (6)의 값으로 측정되며 금속에 두 개의 아민이 배위 되었을 때 m/e 279-(1) (4), m/e 341-(2) (5), m/e 332-(3) (6)에서, 한 개의 아민이 배위되었을 때 m/e 192-(1) (4), m/e 207-(2) (5), m/e 220-(3) (6)에서 그 값을 얻을 수 있다. 이로부터 배위권 내에는 적어도 두 개의 아민이 존재한다는 것을 알 수 있다. m/e 85-(1) (4), m/e 98-(2) (5), m/e 113-(3) (6)의 값은 아민 분자들의 질량 값이며 그밖에 나타나는 m/e 28-(1)~(6), m/e 30-(1)~(6), m/e 70-(1) (4), m/e 81-(2) (5) 등은 아민 분자의 고리가 여러가지 형태로 이온화될 때 나타나는 값이다.

이들 값과 인접하는 질량값은 모두 동위 원소에 기인하는 것으로 추정된다.

적외선 스펙트라. 일반적으로 dmsO 및 tmso의 Pd(II) 착물의 적외선 스펙트라에 의한 확인은 Pd(II) 및 Pt(II) 착물에서 특성적으로 나타나는 S-O 신축 진동과, 배위자인 cycloamine의 성질에 의한 Pd-N 신축 진동에 대한 경향성 및 Pd-Cl 흡수 띠의 이동에 의한 것으로 알 수 있다. 또한 이것으로부터 착물의 입체적 구조를 예측

Table 2. Mass spectra of complexes

No	Complex	m/e
(1)	[Pd(dmsO) (apeaa) <sub>2</sub> Cl]Cl	28, 30, 36, 41, 42, 43, 55, 56, 57, 69, 70, 71, 79, 85, 86, 87, 88, 192, 193, 194, 278, 279, 280.
(2)	[Pd(dmsO) (chexa) <sub>2</sub> Cl]Cl	28, 30, 36, 37, 41, 42, 43, 55, 56, 57, 77, 78, 80, 81, 82, 98, 99, 206, 207, 340, 341, 342, 343.
(3)	[Pd(dmsO) (chepa) <sub>2</sub> Cl]Cl	27, 28, 29, 36, 37, 41, 42, 43, 44, 55, 56, 57, 58, 69, 70, 71, 72, 78, 79, 80, 81, 112, 113, 114, 219, 220, 221, 331, 332, 333.
(4)	[Pd(tmso) (cpena) <sub>2</sub> Cl]Cl	27, 28, 30, 36, 41, 42, 43, 44, 55, 56, 57, 69, 70, 75, 76, 77, 78, 79, 85, 86, 87, 104, 191, 192, 193, 194, 278, 279, 280.
(5)	[Pd(tmso) (chexa) <sub>2</sub> Cl]Cl	27, 28, 29, 30, 36, 41, 42, 43, 55, 56, 57, 75, 76, 77, 81, 82, 98, 99, 103, 104, 105, 206, 207, 340, 341, 342, 343.
(6)	[Pd(tmso) (cheps) <sub>2</sub> Cl]Cl	27, 28, 29, 30, 35, 36, 37, 41, 42, 43, 44, 55, 56, 57, 58, 69, 70, 71, 72, 76, 77, 104, 112, 113, 114, 219, 220, 221, 332, 333.

할 수도 있다. 첫째, sulfoxide의 금속 착물은 거의 산소 원자가 배위된다고 알려졌으나 최근 Ir(III) 및 Rh(II)의 착물<sup>16</sup>을 비롯하여 Pd(II)와 Pt(II) 착물에서 황 원자 혹은 황 원자와 산소 원자 모두가 배위된다고 보고되었다.<sup>17</sup> 본 연구에서도 Pd(II) 착물에서 dmsO 및 tmso가 산소 원자보다는 황 원자의 비공유 전자쌍을 Pd(II) 이온에 배위시키는 능력이 더 우수하다는 것을 알 수 있다. 즉 Horrocks와 Cotton<sup>18</sup>에 따르면 S-O 흡수 띠의 배위에 대한 에너지 변화의 경향과 X-선<sup>19-21,16</sup>에 의한 연구로써 전자쌍 주개원자를 추정할 수 있다. 일반적으로 dmsO 착물에서의 S-O 신축 진동은 기준 좌표 분석<sup>22,23</sup>에 의해 CH<sub>3</sub>의 굽힘 진동과의 짝지움이 확인되지만 이는 중

Table 3. Infrared data for complexes.

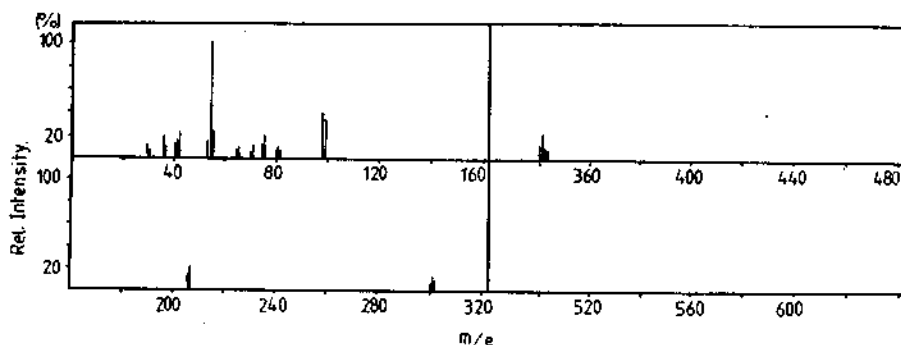
Mode	Complex					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
C-H(st.)	3100s	3100s	3080s	3050s	3120s	3150s
CH <sub>2</sub> (st.)	2850s	2830s	2850s	2855s	2840s	2850s
(be.)	1445s	1445s	1445s	1450m	1442s	1440s
C-N(st.)	1180s	1180m	1195s	1185s	1180m	1190m
S-O(st.)	1115s	1140s	1120s	1120m	1145s	1120s
C-S(st.)	730m	730m	730w	760w	747m	760m
N-H(st.)	3200vs	3200s	3150s	3200vs	3200s	3200s
(be.)	1570vs	1560s	1575s	1577vs	1570s	1570vs
Pd-S(st.)	425m	425m	435m	435m	430m	430w
Pd-N(st.)	580m	580m	580m	575w	575m	575m
Pd-Cl(st.)	330m	330m	330w	330m	335m	330m

reference: Free ligand of dmsO shows  $1055\text{cm}^{-1}$  for S-O vibration, and  $1020\text{cm}^{-1}$ , st.=stretching motion, be.=bending motion. vs=very strong, s=strong, m=medium, w=weak

수소가 치환된 착물로 비교하여 본 결과<sup>24</sup> CH<sub>3</sub>의 굽힘 진동은 S-O 신축 진동에 비해 약  $200\text{cm}^{-1}$  정도 낮은 진동수에서 나타나는 것으로 보고된 바 있다.

또한 tmsO에서는 구조적으로 이 CH<sub>3</sub> 굽힘 진동이 배제되므로 S-O 진동에 대한 흡수 띠의 확인은 더욱 용이하다. 더욱이 Pt(II) 착물에서는 S-O 흡수 띠가 분리되지만 Pd(II) 착물에서는 S-O 흡수 띠의 분리가 거의 용이하지 않다는 사실로부터<sup>25</sup> S-O 흡수 띠의 선정에 도움을 준다. 그리고 dmsO 및 tmsO 리간드 자체의  $\nu\text{S-O}$ 에 비해

착물의  $\nu\text{S-O}$ 가 더 크면 황 원자가 배위되었고, 착물의  $\nu\text{S-O}$ 가 더 작으면 산소 원자가 배위되었음을 예기한다.<sup>26</sup> 이에 대한 보고는 여러 금속에 대해서 입증된 바가 있다.<sup>19-27</sup> 따라서 Table 3에서와 같이 본 실험의 착물은 모두 음의 값의  $\Delta\nu\text{S-O}$ (리간드-착물)를 얻었으며 이로부터 이들 착물들은 모두 황 원자가 배위되었음을 알 수 있다. 그리고 아민 고리의 크기에 따라 공명에 의한 전자 비편재화의 차이로 인해 그 염기도는 달라지게 되지만<sup>28,27</sup>, 본 실험 착물들의 아민의 크기는 큰 차이가 없으므로 거의 비슷한 영역의 Pd-N 흡수 띠를 얻었다. 즉 이들 값들이 일반적으로 나타나는 약  $500\text{cm}^{-1}$ 의 Pd-N 흡수 띠와 거의 일치함을 볼 수 있다. 둘째,  $\nu\text{Pd-Cl}$ 은  $\nu\text{Pd-S}$ 의 확인과정에서 리간드의 골격자리 옮김, 굽힘 및 변형등의 여러가지 진동 방식에 의해 약  $350\sim 200\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서<sup>17</sup> 혼동될 수 있으나 다행히도 Pd-Cl 신축 진동은 매우 강한 에너지 흡수<sup>30</sup>를 보이며 이는 다른 흡수 띠와 비교함으로써 쉽게 구별된다. 그러나 Pt(II) 착물<sup>31</sup>에서 연구된 바와 같이 Pd-Cl 결합의 강도는 트랜스 위치에 배위된 아민 리간드에 의한 영향을 받으며 이는 아민과 염소의 분자간 수소결합 등으로 흡수 띠의 이동이 일어날 수 있다. 즉 트랜스 효과가 크면 클수록  $\nu\text{Pd-Cl}$ 의 진동수는 더 낮아지는 경향을 보이거나 본 실험에서는 같은 계열의 아민을 적용하였으므로 이러한 영향을 받지 않을 것으로 생각된다. 따라서  $\nu\text{Pd-Cl}$ 은 다음과 같이 확

Fig. 1. Mass spectrum of  $[\text{Pd}(\text{dmsO})(\text{chexa})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ .

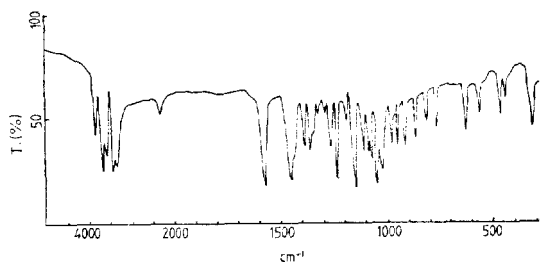


Fig. 2. The infrared absorption spectrum of  $[\text{Pd}(\text{dmsc})(\text{chexa})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ .

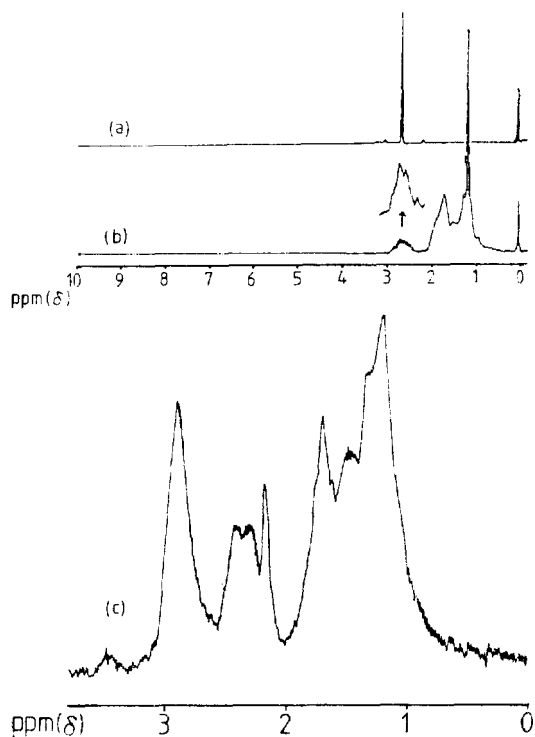


Fig. 3. NMR spectrum of (a) dmsc, (b) chexa, and (c)  $[\text{Pd}(\text{dmsc})(\text{chexa})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ .

인되었다. 첫째로, 스펙트라에서 특히 강하게 나타나는 흡수 띠, 둘째로 일반적으로 나타나는 에너지 영역과의 일치, 셋째로 출발 물질에 대해 트랜스 착물은 시스 착물에 비해 불안정하지만 고체 상태에서는 구조적으로 더욱 안정한 결합을 형성한다<sup>17</sup>는 사실로부터  $\nu\text{Pd-Cl}$ 을 확인하였다. 이상의 추론으로써  $\text{Pd(II)}$ 이온과 리간드

간의 대체적인 흡수띠를 확인하여 Table 3에 비교하였으나 그 외의 리간드로부터 관측되는 내부 진동에 대한 흡수 띠의 확인은 이들 리간드 및 관계되는 착물에 대해 보다 광범위한 연구가 수반되므로 본 실험에서는 더 이상 다루지 않았다. 셋째, 본 실험의 출발 물질인  $\text{PdL}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{L}=\text{dmsc}$ ,  $\text{tmsc}$ ) 화합물은 트랜스 구조를 가지며 용액에서는  $\text{Pd}_2\text{L}_2\text{Cl}_4$ 의 할로겐의 2중 결합 가교를 갖는 2핵 구조로 변환된다.<sup>26</sup> 즉  $\text{PdL}_2\text{Cl}_2$ 는 평면 사각형 구조를 가지므로 대칭 요소에 의해 시스 구조 ( $C_{2v}$ )는 적외선 에너지 영역에서 두 개의  $\nu\text{Pd-Cl}$  ( $A_1$ ,  $B_2$ )이 나타나며, 반면에 트랜스 구조 ( $D_{2h}$ )는 한 개의  $\nu\text{Pd-Cl}$  ( $B_{2u}$ )이 나타남을 생각할 수 있다. 고로 Table 3에서 보는 바와 같이 출발물질은 트랜스 구조임이 확인되었다. 따라서 본 실험의 착물은 트랜스 구조 출발 물질의 L과 Cl이 각각 아민으로 치환되었음을 생각할 때 시스 구조를 가지는 것으로 추정된다.

**핵자기 공명 스펙트라.** 용매  $\text{CDCl}_3$ 에서 이들 착물은  $\text{CHCl}_3$ 의 양성자 봉우리를 기준으로 하여 그 화학적 이동( $\delta$ )을 측정하였다. 이들 핵자기 공명 스펙트라는 금속과 리간드간의 결합을 예측하는데 도움을 준다. 즉 이들 리간드가 금속과 배위함으로써 전자 주개원소인 황과 질소 원자의 전자 밀도는 감소되며 이 원자의 인접 수소에 대한 양성자 봉우리는 낮은 장 쪽에서 나타나게 된다. Fig. 3에서 아민기의 양성자 봉우리는 착물을 형성함에 따라 1.1 ppm에서 1.2 ppm으로 이동한다. 즉 cycloamine의 고리에 넓게 존재하는 전자운으로 인해 결합으로 인한 전자 밀도의 변화는 크지 않으며 따라서 양성자 봉우리의 이동 폭도 크지 않을 것으로 생각된다.

또한 sulfoxide도 금속에 배위함으로써 그 양성자 봉우리가 2.6 ppm에서 2.9 ppm으로 이동한다. 그 밖에 메틸렌기의 양성자 봉우리는, 착물에 존재하는 두 개 내지 세 개의 리간드가 고리 화합물로서 서로 인접하고 있으므로 이들 인접하는 두 리간드 사이에 존재하는 양성자와 그 반대편에 있는 양성자의 두 가지 환경으로 분리되어 나타난다. 또한 리간드인 dmsc와 tmsc의 두 메틸기와 두 가지 메틸렌기도 다른 두 리간드인

Table 4. Chemical shifts in NMR of (a) complexes and (b) ligands .

(a) unit-ppm.					
No. of Complex	sulfoxide		amine		
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	CH	CH <sub>2</sub>
(1)	2.3s		1.2s	3.2~3.7m	1.3~2.0m
	2.9s				2.0~2.2m
(2)	2.2s		1.2s	3.3~3.6m	1.3~1.8m
	2.9s				2.2~2.5m
(3)	2.0s		1.2s	3.4~3.6m	1.3~1.6m
	2.8s				2.3~2.7m
(4)	1.7~2.0m		1.2s	3.2~3.6m	1.3~1.5m
	2.9~3.2m				2.6~2.8m
(5)	1.6~1.9m		1.2s	3.4~3.9m	1.3~1.6m
	2.7~3.0m				2.2~2.5m
(6)	1.4~1.7m		1.2s	3.4~3.7m	1.3~1.7m
	2.7~3.0m				2.4~2.8m

(b) unit=ppm.				
ligand	NH <sub>2</sub>	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
dmsO			2.7~3.0t	2.9s
tmso			1.9~2.6m	
cpena	1.2s	3.2~3.5m	1.5~1.8m	
chexa	1.1s	2.4~2.8m	1.6~1.8m	
chepa	1.1s	2.7~3.2m	1.4~1.8m	

s=singlet, t=triplet, m=multiplet.

Table 5. Absorption data for complexes

complex	$\lambda_{max}, nm$ ( $\epsilon, M^{-1}cm^{-1}$ )	$\lambda_{max}, nm$ ( $\epsilon, M^{-1}cm^{-1}$ )
[Pd(dmsO)(cpena) <sub>2</sub> Cl]Cl	355(53)	223(13455)
	377(51)	255(6902)
[Pd(dmsO)(chexa) <sub>2</sub> Cl]Cl	340(58)	220(14088)
	373(57)	255(6937)
[Pd(dmsO)(chepa) <sub>2</sub> Cl]Cl	341(61)	222(14126)
	374(58)	252(6865)
[Pd(tmso)(cpena) <sub>2</sub> Cl]Cl	340(43)	225(17303)
	372(42)	250(7587)
[Pd(tmso)(chexa) <sub>2</sub> Cl]Cl	339(68)	223(19985)
	375(66)	250(7532)
[Pd(tmso)(chepa) <sub>2</sub> Cl]Cl	341(68)	226(19863)
	372(67)	250(7724)

염소와 아민의 영향을 각각 받으므로 그 양성자

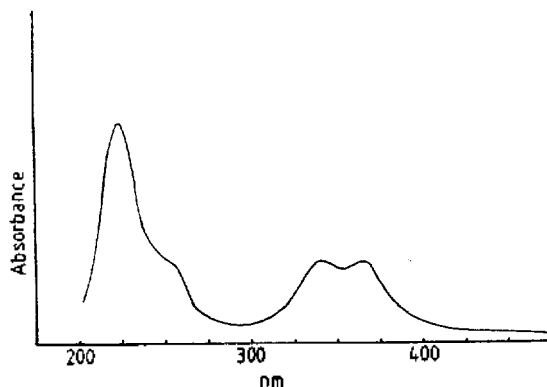
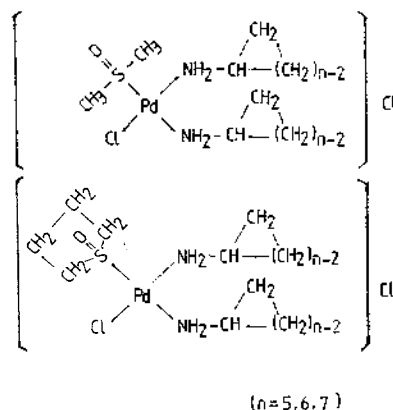
Fig. 4. UV-Vis. spectrum of [Pd(dmsO)(chexa)<sub>2</sub>Cl]Cl.

Fig. 5. The structure of complexes.

봉우리는 분리되어 나타나게 되고 그 흡수 폭도 넓어진다고 생각된다.

**가시 및 자외선 스펙트라.**  $d^8$  전자구조를 가진 중심 금속에  $x$  축과  $y$  축을 따라 네 개의 리간드가 배위된 반자성 평면 사각형 착물은  $D_{4h}$ 의 대칭구조를 가지며 그 바닥 상태는  $^1A_{1g}$ <sup>32</sup>이다. 이들 착물은 리간드의 형태와 무관하게 세 개의  $d-d$  전이가 존재한다. 즉 첫번째 전이는  $b_{2g}(xy) \rightarrow b_{1g}(x^2-y^2)$  ( $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ )이며 이는 스펙트라에서 약 370nm 부근의  $\lambda_{max}$ 으로 나타난다. 이 흡수는  $xy \rightarrow x^2-y^2$  전이가 분자 평면 내의 진동에 의해 강하게 영향을 받아  $xy$  평면에서 분극화<sup>33</sup>되는 것으로 보여진다. 두번째 전이는  $e_g(xz, yz) \rightarrow b_{1g}$

$(x^2-y^2)({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g)$ 이며 약 340nm 부근의  $\lambda_{max}$ 으로 나타난다. 이 전이는 자기 원편광 이색성의 측정<sup>34</sup>에 의해 증명된다. 세번째 전이는  $a_{1g}(x^2) \rightarrow b_{1g}(x^2-y^2)({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g})$ 이며 다른 금속 착물에서의 이 전이는 반실험적 분자 궤도함수 계산<sup>35,36</sup>에 의해 약 270nm의 영역에서 나타난다고 보고되어 있다.

또한 이 흡수 띠는 다른 두 흡수 띠에 비해 낮은 강도를 가지며, 이 영역에서 흔히 나타나는 전하 이동 전이의 흡수 띠에 근접함으로써 shoulder 내지는 거의 나타나지 않는다. 그리고 이 착물에서는 염소와 아민을  $\pi$  궤도 함수를 갖지 않는 리간드 및 dmsO, tmsO의  $\pi$  궤도 함수를 갖는 리간드의 두가지 경우로 그 전자 구조를 참조하였다. 즉 앞의 경우에 대한 리간드 $\rightarrow$ 금속의 전하 이동 전이는 (1)  $b_{2u}(\pi) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*)({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u})$ 와 (2)  $e_u(\pi) \rightarrow b_{1g}(\sigma^*)({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u)$ 의 두가지 전이가 일어나며 이때 일반적으로 (2)의 전이가 (1)의 전이보다 더 강하게 나타난다. 또한 뒤의 경우에 대한 금속 $\rightarrow$ 리간드 [ $a_{2u}(\sigma^*)$ ]의 전이는 (3)  $b_{2g}(\pi^*) \rightarrow a_{2u}(\pi^*)({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u})$ , (4)  $a_{1g}(\sigma^*) \rightarrow a_{2u}(\pi^*)({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u})$ , (5)  $e_g(\pi^*) \rightarrow a_{2u}(\pi^*)({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u)$ 의 세개의 전이가 나타나는데 스펙트라에서는  $b_{2g}(\pi^*)$  준위가  $a_{1g}(\sigma^*)$ 와  $e_g(\pi^*)$ 에 매우 가깝게 위치함으로써 단지 (3), (4) 두개의 전이만 나타난다. 이때  $a_{1g}(\sigma^*)$ 와  $e_g(\pi^*)$ 의 금속 궤도 함수는 실제로 거의 비결합성이다.<sup>37</sup> 이들 흡수 띠의 강도는 (3) (4) (5)의 순서에 따라 증가하는 것으로 예측된다. 그런데 본 스펙트라에서 얻은 약 223nm와 약 250nm 부근의  $\lambda_{max}$  값들은 단지 그 강도의 비교로써 확인하기는 부정확하게 생각되며 다만 언급한 두가지 전이 형태에 따라 전하 이동 전이임을 예측할 수 있다.

본 연구는 문교부의 대학 부설 연구소 지원에 의한 것이며 당국에 감사하는 바이다.

#### 인용문헌

1. B. Rosenberg, L. Van Camp, J. E. Trosko and V. H. Mansour, *Nature London*, **222**, 385(1969).
2. A. Furst, in the chemistry of chelation in cancer,

- C. C. Thomas, Springfield, 111, (1963).
3. M. J. Cleare, P. C. Hydes, B. W. Malerbi, and D. M. Matkins, and D. M. Matkins, *Biochem.*, **60**, 835(1978).
4. Chemical and Engineering News, p. 36.
5. 화학과 공법(일어판), **35**, 256(1982).
6. B. Rosenberg, *Biochem.*, **60**, 859(1978).
7. Y. Kidani, Y. Asano, M. Noji, *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 2577(1979).
8. F. M. Schabel, Jr., M. W. Trade, W. R. Laster, *Cancer Treat Rep.*, **63**, 1459(1979).
9. J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, and B. B. Wayland, *Inorg. Chem.*, **11**, 128(1972).
10. M. J. Cleare, J. D. Hoeschele, *Platinum Metals Rev.*, **17**, 2(1973).
11. T. A. Connors, M. Jones, W. C. J. Ross, *Chem. Biol interactions*, **5**, 415(1972).
12. G. R. Gale, E. M. Walker *Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol.*, **7**, 529(1974).
13. R. J. Speer, *Wadley Med. Bull.*, **6**, 11(1976).
14. B. Rosenberg, *Biochem.*, **60**, 859(1972).
15. R. Faggiani, B. Lippert, C. J. L. Lock, and R. A. Speranzini, *J. Amer. Chem. Soc.*, **103**, 5, 1111(1981).
16. M. McPartlin and R. Mason, *Chem. Commun.*, 545(1967).
17. B. B. Wayland and R. F. Schramm, *Inorg. Chem.*, **8**, 971(1969).
18. W. D. Horrocks and F. A. Cotton, *Spectrochim. Acta.*, **17**, 134(1961).
19. N. W. Isaacs, C. H. L. Kennard, and Kitching, *Chem. Commun.*, 802(1968).
20. M. J. Bennett, F. A. Cotton, and D. L. Weaver, *Acta. Cryst.*, **23**, 581(1967).
21. D. A. Langes, C. R. Hare, and R. G. Liltle, *Chem. Commun.*, 1080(1967).
22. W. D. Horrocks, Jr., and F. A. Cotton, *Spectrochim. Acta.*, **17**, 134(1961).
23. D. W. Meek, W. E. Hatfield, R. S. Draago, and Piper, *Inorg. Chem.*, **3**, 1637(1964).
24. B. B. Wayland and R. F. Schramm, *Chem. Commun.*, 1465(1968).
25. J. H. Pirce, R. F. Schramm, and B. B. Wayland, *J. Chem. Soc., D.*, 1377(1970).

26. D. W. Meek, D. K. Straub, and R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6013(1960).
27. W. Kitching, C. J. Moore, and D. Doddrell, *Australian J. Chem.*, **22**, 1149(1969).
28. M. T. Rogers and J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 843(1946).
29. M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2544(1947).
30. R. A. Walton, *Spectrochim. Acta.*, **21**, 1795(1965).
31. D. M. Adams, J. Chatt, J. Gerratt, and A. D. Westland, *J. Chem. Soc.*, 734(1964).
32. W. R. Mason, III, and H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 5721(1968).
33. D. S. Martin, Jr., and C. A. Lenhardt, *Inorg. Chem.*, **3**, 1368(1964).
34. D. S. Martin, Jr., G. Foss, M. E. McGarville, M. A. Tucker, and A. J. Kassman, *Inorg. Chem.*, **5**, 491(1966).
35. H. Basch and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **6**, 365(1967).
36. F. A. Cotton and C. B. Harris, *Inorg. Chem.*, **6**, 369(1967).
37. H. B. Gray and C. J. Ballhausen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 260(1963).