

π -알릴리간드를 갖는 산소가교 팔라듐착화합물의 반응성에 관한 연구

丁 平 鎭

단국대학교 이공대학 재료공학과
(1986. 5. 24 접수)

The Study on the Reactivity of Dioxygen Bridged Palladium Complexes Having π -Allyl Ligands

Pyeong Jin Chung

Department of Material Engineering, Dan Kook University,
Cheonan 330, Korea

(Received May 24, 1986)

요 약. 본 연구는 π -알릴리간드를 갖는 산소가교 팔라듐착화합물의 반응성에 관한 것이다. 이 경우에 합성한 산소가교 팔라듐착화합물은 산소원으로 초과산화이온(O_2^-)을 사용했다. 합성한 산소가교 팔라듐착화합물의 형태를 검토하기 위하여 벤젠 용매중에서 물, 메탄올 및 아세트산과의 반응을 행하였다. 그 결과 산소가교 팔라듐착화합물은 이들과 반응하여 각각 과산화수소(H_2O_2)를 발생하면서 히드록시, 메톡시 및 아세톡시기가 팔라듐착화합물로 변환되었다. 또한 산소가교 팔라듐착화합물은 치환페놀류인 살리실알데히드, 8-히드록시퀴놀린 및 활성메틸렌화합물인 아세틸아세톤, 디메틸말론산과도 반응하여 과산화수소와 단핵팔라듐착화합물을 생성했다. 이것은 착화합물중의 배위 산소가 과산화이온(O_2^{2-})이며, 강한 염기로서 작용하고 있음을 시사한다.

ABSTRACT. This study is related to reactivity of dioxygen bridged palladium complexes having π -allyl ligands. In this case, new dioxygen bridged palladium complexes were prepared using superoxide ion(O_2^-) as an oxygen source. Reactions of the dioxygen palladium complexes prepared in the study were examined in order to clarify the nature of the coordinated dioxygen. Treatments of a solution of the dioxygen bridged palladium complexes in benzene by water, methanol and acetic acid gave hydrogen peroxide (H_2O_2) as hydroxy-, methoxy-, and acetoxybridged palladium complexes, respectively. The dioxygen bridged palladium complexes reacted also with substitution phenols of salicylaldehyde, 8-hydroxyquinoline and active methylenes of acetylacetone, dimethyl malonate to afford mononuclear complexes of palladium and hydrogen peroxide. The results suggest that dioxygen is coordinated as peroxo (O_2^{2-}) in the complexes and behaves as a strong base.

1. 서 론

전이금속과 산소와의 착화합물의 형성에 대해서는 상당히 오래전부터 지적되어 왔지만, 1963년 Vaska¹가 처음으로 Ir- O_2 의 착화합물을 결정으로서 단리한 이래 현재에 이르기까지 많은 산소착화합물이 단리 혹은 혼합물로 그 존재가

확인되었다^{2,3}.

특히 산소착화합물의 반응성에 대해서는 지금까지 많은 연구가 있으며, 또한 이들을 정리한 총설도 많다^{4,5}.

전이금속 산소착화합물은 모두 분자상태의 산소를 산소원으로하여 이것을 산화적으로 부가시켜서 합성하고 있다⁶⁻⁸. 이들의 전이금속 산소착

화합물은 저원자의 상태를 안정화시키기 위하여 Phosphine, isonitrile 등의 ligand 가 필요했다.^{9~11}

그러나 본인은 O₂⁻(superoxide ion)을 산소원으로 하는 음이온 교환법에 의하여 새로운 형태의 전이금속 산소착화합물의 합성법을 발견했다.^{12,13}

본 연구는 O₂⁻을 산소원으로 하는 음이온 교환법에 의하여 π-allyl을 ligand로 가지며 동시에 산소를 배위한 새로운 형태의 팔라듐착화합물을 출발물질로 사용하여 그의 반응성을 검토하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2.1. 할로겐가교 팔라듐착화합물의 합성. π-알릴리간드를 갖는 할로겐가교 팔라듐착화합물은 Sakakibara¹⁴, Volger¹⁵의 방법에 의하여 합성했다. 분해용점, IR 및 NMR의 측정에 의하여 모두 문헌치와 일치하는 것을 확인했다.

2.2. 산소가교 팔라듐착화합물의 합성^{12,13}. π-알릴리간드를 갖는 산소가교 팔라듐착화합물은 2.1에서 합성한 할로겐가교 팔라듐착화합물과 KO₂를 건조 염화메틸렌에 현탁시키고, -78°C ~실온, 질소분위기 하에서 3시간의 반응으로 각각 합성했다.

2.3. 산소가교 팔라듐착화합물의 각종 시약과의 반응. 2.2에서 합성한 산소가교 팔라듐착화합물의 반응성을 검토하기 위하여 벤젠용매중 실온에서 물(2N·KOH), 메탄올, 아세트산, 치환페놀류인 살리실알데히드, 8-히드록시퀴놀린 및 활성메틸렌 화합물인 아세틸아세톤, 디메틸 말론산과의 반응을 행하였다.

3. 결과와 고찰

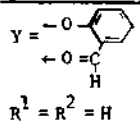
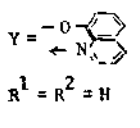


3.1. 물, 메탄올 및 아세트산과의 반응. 산소가교 팔라듐착화합물의 반응성을 검토하기 위하여 물, 메탄올과의 반응을 행하였다. 벤젠용매중 Di-μ-peroxo-bis(2-phenylallyl) dipalladium (II)에 물을 작용시킨 결과 황색분말상의 Di-μ-hydroxo-bis(2-phenylallyl) dipalladium(II)이 얻어졌다. 또한 벤젠용매중 Di-μ-peroxo-bis-(2-phenylallyl)dipalladium(II)에 메탄올을 작용시킨 결과 황색 프리즘상의 Di-μ-methoxo-bis(2-phenylallyl)dipalladium(II)이 얻어졌다. 이때 산소착화합물중의 배위산소는 물 또는 메탄올로부터 프로톤을 탈취하여 과산화수소로 유리되는 것을 요오드적정(iodometry)으로 확인했다.

또한 산소가교 팔라듐착화합물은 벤젠용매중 실온에서 아세트산과도 굉장히 빠르게 반응하여 실온에서 안정한 아세톡시가교 팔라듐착화합물

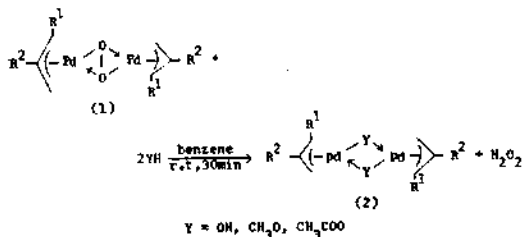
Table 1. Hydroxy, methoxy and acetoxy bridged dipalladium (II) complexes

Complexes(2)	Yield (%)	Color	Dec. temp. (°C)	NMR(δ) in CDCl ₃	IR(cm ⁻¹) νC=O	Anal. found (calcd.)
Y=OH R ¹ =H; R ² =Ph	86	yellow powder	113~115	7.70~7.10(10H) 3.82(4H), 2.41(4H) 1.27(2H)	—	C:44.65(44.93) H:4.18(4.16)
Y=CH ₃ O R ¹ =H; R ² =Ph	56	yellow powder	98~100	7.70~7.10(10H) 3.78(4H), 3.60(6H) 2.57(4H)	—	C:47.25(47.17) H:4.73(4.72)
Y=CH ₃ COO R ¹ =R ² =H	85	yellow needle	105	5.47(2H), 3.87(4H) 2.83(4H), 2.02(6H)	1560	C:28.77(29.07) H:4.00(3.88)
R ¹ =H, R ² =CH ₃	83	yellow needle	99~100	3.65(4H), 2.70(4H) 2.26(6H), 2.02(6H)	1560	C:32.49(32.67) H:4.58(4.54)
R ¹ =CH ₃ ; R ² =H	70	white needle	138	5.52(2H), 4.07(4H) 3.48(2H), 1.88(6H) 1.32(6H)	1600	C:32.54(32.67) H:4.61(4.54)
R ¹ =H; R ² =Ph	65	yellow prism	168	7.70~7.10(10) 4.06(4H), 2.75(4H) 2.01(6H)	1560	C:46.45(46.74) H:4.43(4.25)
CH ₃ COOH				2.12(methyl)	1720	

Table 2. Salicylaldehyde and 8-oxyquinoline coordinated palladium(II) complexes

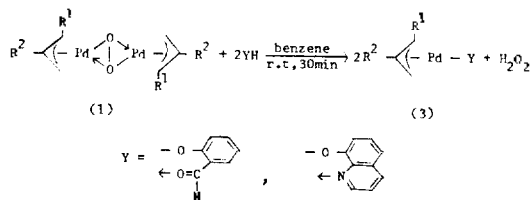
Complexes(3)	yield (%)	color	dec.temp. (°C)	NMR(δ) in CDCl_3	IR(cm^{-1}) $\nu_{\text{C=O}}$	anal. found (calcd.)
 $\text{Y} = \text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---CHO}$ $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$	80	yellow prism	123 - 125	9.22(1H) 7.70 - 6.30(4H) 5.60(1H), 3.96(2H) 2.97(2H)	1660	C: 45.32(44.71) H: 3.74(3.73)
$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{CH}_3$	87	yellow prism	108 - 110	9.22(1H) 7.70 - 6.30(4H) 3.77(2H), 2.85(2H) 2.23(3H)	1660	C: 47.04(46.74) H: 4.31(4.25)
$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{Ph}$	85	moss green prism	146 - 148	9.22(1H) 7.70 - 6.30(4H) 4.18(2H), 3.07(2H)	1660	C: 54.76(55.75) H: 4.04(4.07)
 $\text{Y} = \text{---O---C}_8\text{H}_6\text{N---}$ $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$	85	moss green prism	189 - 192	8.60 - 6.70(6H) 5.57(1H), 4.12(1H) 3.75(1H), 3.07(2H)	—	C: 49.65(49.42) H: 3.86(3.78) N: 4.93(4.80)
$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{CH}_3$	91	yellow powder	179 - 181	8.60 - 6.70(6H) 3.93(1H), 3.57(1H) 2.97(2H), 2.19(3H)	—	C: 49.94(51.08) H: 4.68(4.26) N: 4.53(4.58)
$\text{R}^1 = \text{H}; \text{R}^2 = \text{Ph}$	85	yellow prism	190 - 191	8.60 - 6.70(11H) 4.38(1H), 3.92(1H) 3.17(2H)	—	C: 58.62(58.79) H: 4.15(4.08) N: 3.80(3.81)
				9.82(aldehyde)	1670	
				8.60 - 7.00 (aromatics)	—	

로 변환되었다. 생성한 아세톡시가고 팔라듐착화합물의 IR 스펙트럼은 Table 1에서 보는 바와 같이 C=O의 흡수를 $1560 \sim 1600 \text{cm}^{-1}$ 에 나타내고 있다.



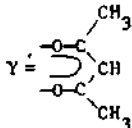
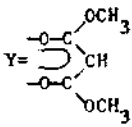
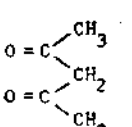
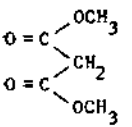
3.2. 치환페놀류와의 반응. 산소착화합물은 치환페놀류인 salicylaldehyde 및 8-hydroxyquino-

line 과도 반응하여 각각 과산화수소를 유리하면서 그에 대응하는 단핵착화합물을 생성했다. 이들은 Table 2에서 보는바와 같이 C=O의 흡수를 1660cm^{-1} 에 나타내고 있으며, 분자내의 Chelate 배위로 인하여 상온에서 안정하다.



3.3. 활성 메틸렌화합물과의 반응. 산소착화합물은 acetylaceton(pK_a 9), dimethyl malonate

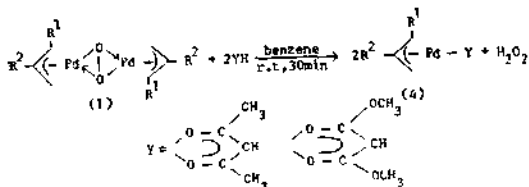
Table 3. Acetylacetonone and dimethyl malonate coordinated palladium(II) complexes

Complexes(4)	yield (%)	color	dec.temp. (°C)	NMR(δ) in CDCl ₃	IR(Cm ⁻¹) $\nu_{C=O}$	anal. found (calcd.)
 $R^1 = R^2 = H$	84	yellow powder	60 - 61	5.55(1H), 5.36(1H) 3.86(2H), 2.90(2H) 1.99(6H)	1570	C:39.01(38.96) H: 4.84(4.87)
$R^1 = H; R^2 = CH_3$	76	yellow powder	110 - 112	5.37(1H), 3.64(2H) 2.79(2H), 2.22(3H) 2.02(6H)	1570	C:41.13(41.48) H: 5.46(5.36)
$R^1 = H; R^2 = Ph$	91	yellow needle	120 - 122	7.70 - 7.10(5H) 5.31(1H), 4.03(2H) 2.95(2H), 1.96(6H)	1570	C:52.11(52.11) H: 5.08(4.96)
 $R^1 = H; R^2 = Ph$	71	yellow prism	121 - 123	7.60 - 7.10(5H) 4.70(1H), 3.72(2H) 3.60(6H), 2.35(2H)	1690	C:48.00(48.50) H: 4.75(4.62)
				5.50(methylene) 2.07(methyl)	1620	
				2.72(methoxy) 2.61(methylene)	1730	

(pK_a 13)로 부터도 프로톤을 탈취하여 과산화수소로 유리되고, 각각 그에 대응하는 단핵착화합

위의 사실을 지지하고 있다.

이상의 반응을 정리하면 다음과 같다.



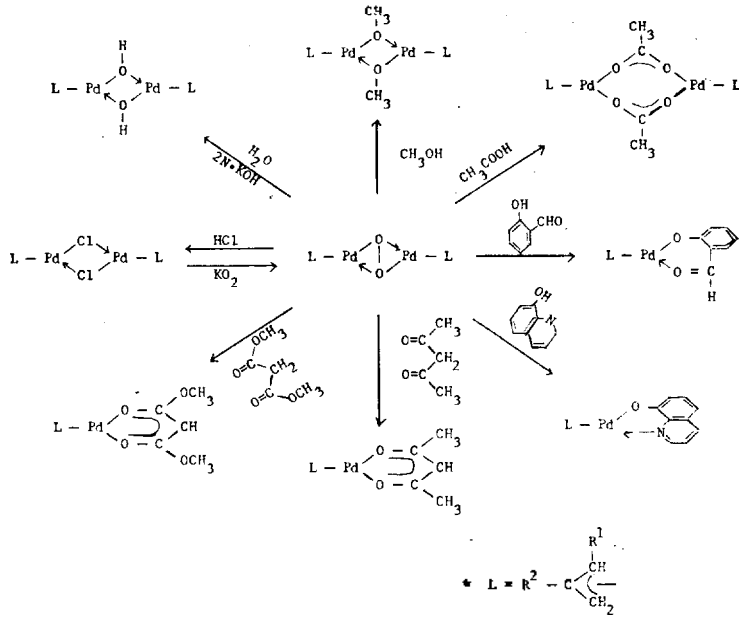
물로 변환되었다.

이들은 IR 스펙트럼에서 C=O 신축진동에 상당하는 흡수를 각각 1570cm⁻¹ 및 1690cm⁻¹에 나타내며, 분자내 배위의 존재가 확실하다. 또한 NMR 스펙트럼에서도 enolate proton의 흡수가 각각 δ 5.37~5.31 및 4.70ppm에 관찰되어

4. 결 론

O₂⁻(superoxide ion)을 산소원으로 하여 음이온 교환법에 의하여 합성한 π -알릴을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐착화합물의 배위산소는 매우 염기성이 강하기 때문에 물(2N·KOH), 알코올, 아세트산, 치환페놀류 및 활성메틸렌기를 갖는 화합물과 반응하여 과산화수소(H₂O₂)를 발생하면서 각각 그에 대응하는 착화합물을 생성함이 밝혀졌다.

더욱 산소착화합물의 반응성을 검토하기 위하



여 벤젠용매중 cyclohexene 과 가열환류의 조건 하에서 반응을 행하였지만, cyclohexene 의 합산소화합물은 전혀 얻을 수 없었다. 이것은 산소착화합물중의 배위산소가 O₂²⁻에 가까운 전자상태이기 때문에 친전자성이 전혀 없는 것에 기인한다.

또한 벤젠용매중에서 가열환류의 조건하에 배위산소와 π-알릴과의 결합을 시험했지만, 착화합물의 분해가 우선하기 때문에 합산소화합물은 얻을 수 없었다. 이 시험은 접촉산화의 모델로서 흥미가 있기 때문에 금후 더욱 자세히 연구 검토할 과제라고 생각된다.

끝으로 본 연구는 한국과학재단의 연구비의 일부로 행하게 되었으므로 이에 감사드립니다.

인용 문헌

1. L. Vaska, *Science*, **140**, 809 (1963).
2. J. A. McGinety, N. C. Payne, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6301 (1969).
3. C. J. Nyman, C. E. Wymore, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A. 561 (1968).
4. L. Kleven, *Journal of Chemical Education*, **670** (1973).
5. R. D. Jones, *Chemical Reviews*, **79**, 139 (1979).
6. J. T. Mague, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A. 1736 (1966).
7. K. R. Laing, W. R. Ropper, *Chem. Commun.*, 1556 (1968).
8. S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6994 (1969).
9. G. Wilke, H. Schott, P. Heimbach, *Angew. Chem.*, **79**, 62 (1967).
10. S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, *Chem. Commun.*, 836 (1967).
11. B. W. Graham, K. R. Laing, C. J. O'Connor, W. R. Ropper, *JCS Dalton*, 1237 (1972).
12. P. J. Chung, H. Suzuki, Y. Morooka, T. Ikawa, *Chem. Letters*, 63 (1980).
13. 丁平鎮, *대한화학회지*, **28**(2), 135 (1984).
14. M. Sakakibara, Y. Takahashi, S. Sakai, Y. Ishii, *Chem. Commun.*, 396 (1969).
15. H.C. Volger, *Recueil*, 225 (1968).