

[Pd(ONN)Cl] 착물의 SCN⁻, CN⁻, N₃⁻, Imidazole, Pyridine에 대한 치환반응 속도연구(제 1보)

吳相午[†] · 呂煥鎭 · 趙二永

[†] 경북대학교 자연과학대학 화학과

경북대학교 사범대학 화학교육과

(1990. 12. 23 접수)

The Study of Rates of Substitution Reaction [Pd(ONN)Cl] + Y⁻ ⇌ [Pd(ONN)Y] + Cl⁻ (Y = SCN⁻, CN⁻, N₃⁻, Imidazole, Pyridine)

Sang-Oh Oh[†], Hwan Jin Yeo, and Lee Yeung Cho

[†]Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

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

(Received December 23, 1990)

요 약. 친핵치환반응([Pd(ONN)Cl] + Y⁻ ⇌ [Pd(ONN)Y] + Cl⁻; Y = SCN⁻, CN⁻, N₃⁻, Imidazole, Pyridine) 속도를 25~45°C 범위에서 분광광도법으로 측정하였다. 친핵체의 반응성상수, k_{Pd}° 를 계산했으며 그 값은 CN⁻ > SCN⁻ > N₃⁻ > Imidazole > Pyridine의 순서였다. 활성화엔탈피(ΔH^{\ddagger})는 작은 양(+)의 값을, 활성화엔트로피(ΔS^{\ddagger})는 큰 음(-)의 값을 가졌다. 이 결과로 보아 이 착물의 친핵 치환반응은 회합(A) 메커니즘으로 진행됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Rates of nucleophilic substitution reaction ([Pd(ONN)Cl] + Y⁻ ⇌ [Pd(ONN)Y] + Cl⁻; Y = SCN⁻, CN⁻, N₃⁻, imidazole, pyridine) have been measured in methanol by spectrophotometric method at various temperatures. A set of nucleophilic reactivity constants, k_{Pd}° has been calculated. These values show an order of nucleophilicity CN⁻ > SCN⁻ > N₃⁻ > Imidazole > Pyridine. The enthalpy of activation are small positive values and the entropy of activation are large negative values. From these results, it can be inferred that the nucleophilic substitution reaction proceeds through an associative (A) mechanism.

서 론

사각평면형 착물의 치환반응에 대한 연구는 주로 작은 스핀 d⁸ 전자배열을 가지는 Ni(II), Pt(II), Pd(II), Au(III)에서 볼 수 있다¹⁻³. 항암작용 등 치환체의 생체반응에 대한 관심을 가져 배위자의 입체장애효과, 킬레이트화 등 치환반응에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다⁴⁻⁹. L. Cattalinni 등¹⁰이 trans-[Ptpy₂Cl₂]의 친핵체 반응성상수 k_{Pd}° 값을 보고한 이후 지금까지 꾸준히 연구되고 있다^{11,12}.

M. Cusumano 등¹³은 trans-[PdL₂(NO₂)₂](L = PPh₃, C₅H₁₁N, piperidine; Y = Cl⁻, N₃⁻, Br⁻, I⁻,

SCN⁻)에서 친핵체 반응성상수 k_{Pd}° 를 보고한 바 있으며 팔라듐착물에 대해서는 연구가 그다지 이루어지지 않았다.

본 연구는 [Pd(ONN)Cl](ONN = N-(3-dimethylamino-1-propyl)-salicylaldimine) 착물의 친핵체, Y = SCN⁻, CN⁻, N₃⁻, imidazole, pyridine에 대한 치환반응에서 온도변화에 대한 활성화엔탈피, 엔트로피를 구하고, Y의 농도변화로 부터 일차 속도상수(k_1)와 이차 속도상수(k_2)를 구하고, 이것으로부터 친핵체 반응성상수 k_{Pd}° 를 결정하고 반응 메커니즘을 예측하였다.

실 험

물질과 시약. 합성에 사용된 모든 시약은 특급 시약으로 정제하지 않고 사용하였으며 합성과 속도 측정에 사용된 메탄올은 시약특급을 정제하여 사용했다.

[Pd(ONN)Cl]의 합성¹⁴. 90~95°C의 톨루엔 250 ml에 salicylaldehyde(3 mmol)과 3-dimethyl-amino-1-propylamine(3 mmol)을 차례로 녹인 후 PdCl₂(3 mmol)을 넣고 6시간 환류시킨다. 반응이 완결된 후 톨루엔은 rotary evaporator를 사용하여 제거하고 이것을 뜨거운 메탄올로 추출한 다음, 노란색 결정이 생길 때까지 농축하였다. 농축된 용액을 0°C로 냉각 후 거른 다음 클로로포름과 아세톤 혼합용매에서 재결정하였다. 노란색 결정을 거른 다음 물로 씻고 6시간 동안 P₂O₅하에서 진공건조하였다.

반응속도의 측정. 반응속도 측정시 사용된 분광 광도계는 Shimadzu UV-265 Double-Beam Spectrophotometer를 사용하였으며, cell 주위는 Temperature cell로 싸서 Constant temperature circulator bath와 연결하여 사용하였다. 속도상수는 착물의 농도를 5.0×10⁻⁵ M, 진입기는 5.0×10⁻⁴에서 2.0×

10⁻² M의 농도범위로 하는 유사 일차반응 조건으로 측정하였으며, 반응속도 측정과장은 317 nm에서의 흡광도 변화로부터 측정하였다. 속도측정시 0.2 M NaClO₄의 이온강도를 유지했으며, 25~45°C의 온도 범위에서 10°C 간격으로 하였다.

결과 및 고찰

착물의 확인. 합성된 착물의 원소분석의 결과는 C : 41.51%(41.62), H : 4.9%(5.1), N : 8.07%(8.02), O : 4.61%(4.68)와 같으며 실험치와 계산치(괄호)가 비교적 좋은 일치율을 보였다. 핵자기공명 스펙트럼 및 자외선 흡수스펙트럼은 Fig. 1과 2와 같으며 NI(II), Pt(II)착물^{17,18}들을 참고로 하여 확인한 결과 (ONN)리간드에서의 방향족(φ-O-)의 신축진동은 1200 cm⁻¹ 부근에, 방향족 C=C의 신축진동은 1300~1450 cm⁻¹ 부근에, C=N의 신축진동은 1615 cm⁻¹ 부근에, (-CH₂-)의 신축진동은 2950 cm⁻¹ 부근에, 방향족(φ-H-)의 신축진동이 3000 cm⁻¹ 부근에서 나타났다. 이 착물의 금속-배위자 원자간의 신축진동과 굽힘진동은 보통 400 cm⁻¹ 이하 영역에서 나타난다.

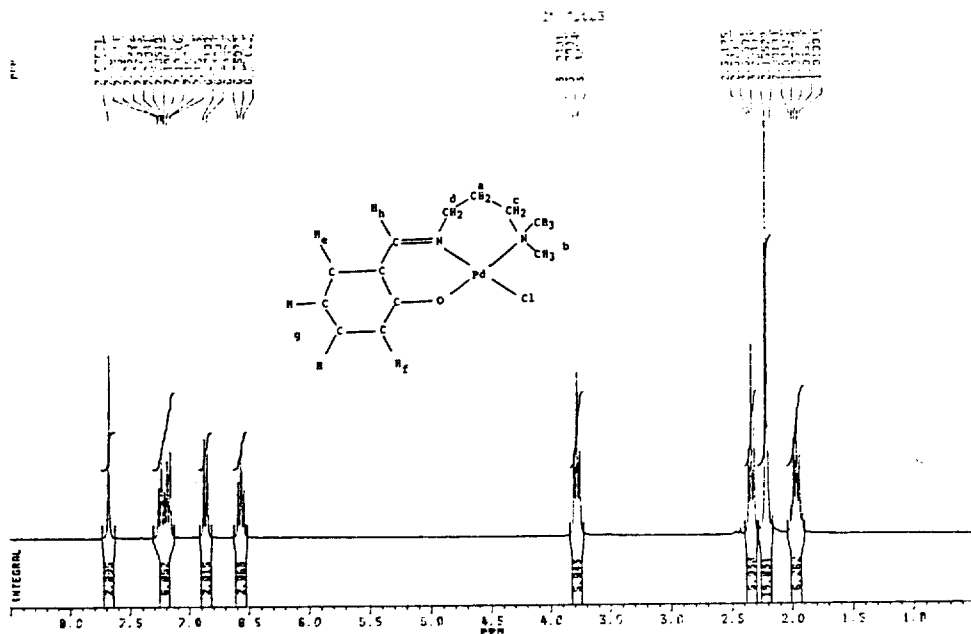


Fig. 1. ¹H-NMR spectrum of [Pd(N-(3-dimethylamino-1-propyl)salicylidimine)Cl] in CDCl₃, TMS reference at 300 MHz.

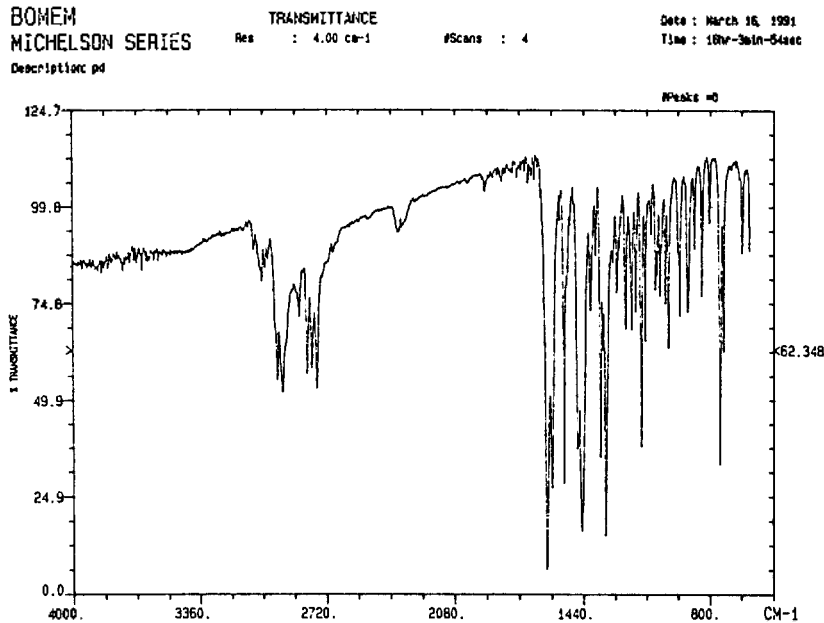


Fig. 2. Infrared spectrum of $[\text{Pd}(\text{N}-(3\text{-dimethylamino-1-propyl})\text{-salicylaldehyde})\text{Cl}]$ with KBr pellet.

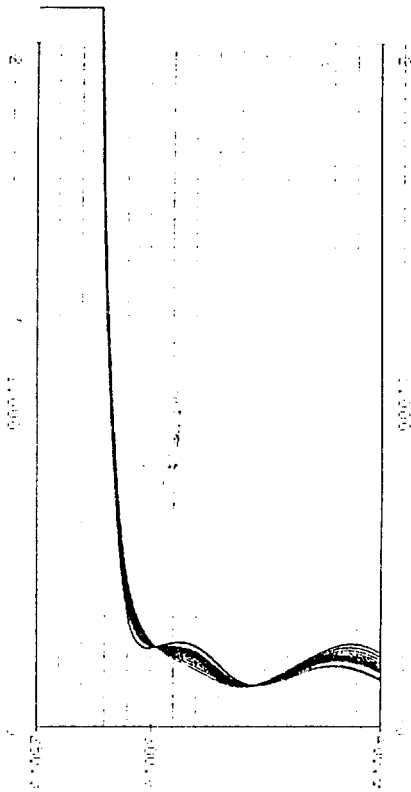
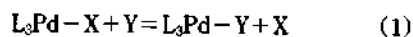


Fig. 3. The spectral changes for the substitution of $[\text{Pd}(\text{ONN})\text{Cl}]$ with pyridine at 25°C in methanol.

한편, 이 착물을 CDCl_3 에 녹여 측정한 핵자기공명 스펙트럼에 나타난 δ 값은 1.95(C- CH_2 -C), 2.20(N(CH_3) $_2$), 2.33(CH_2 -N(C_2)), 3.77(CH_2 -C-C- NC_2), 6.55(ϕ - H_a), 6.85(ϕ - H_b), 7.20(ϕ - H_c) 및 7.67(ϕ -CH=N) ppm으로 자유리간드의 salicylaldehyde와 3-dimethylamino-1-propylamine의 $^1\text{H-NMR}$ 과 비교해 보면 salicylaldehyde의 OH 피이크와 3-dimethylamino-1-propylamine의 NH_2 피이크가 사라지고 3-dimethylamino-1-propylamine의 CH_2 -C-C- NC_2 의 피이크가 낮은 자기장 방향으로 화학적이동을 하였다. 이 사실은 Schiff Base 리간드 중의 질소와 산소 음이온원자의 비결합전자쌍이 팔라듐(II) 금속에 배위결합한 결과로 볼 수 있다. 본 연구에서는 다만 리간드 특성흡수띠의 확인과 핵자기공명 스펙트럼으로써 원소분석의 결과와 함께 합성된 착물의 확인에 이용하였다.

Kinetics. Pd(II) 착물에서 리간드 치환반응은 (1)식과 같이 나타낼 수 있고,



이 반응의 속도식은 (2)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\text{rate} = (k_1 + k_2[\text{Y}])[\text{L}_3\text{PdX}] \quad (2)$$

Table 1. k_{obs} as a function of [Y] and temperature for the substitution reaction of [Pd(ONN)Cl] + Y [Pd(ONN)Y] + Cl⁻

Y	Temp. (°C)	[Y] × 10 ³ (mol/l ⁻¹)	$k_{obs} \times 10^4$ (sec ⁻¹)	$k_1 \times 10_4$ (sec ⁻¹)	k_2 (mol ⁻¹ sec ⁻¹)
CN ⁻	25	0.5	22.0	0.15	4.37
		1.0	43.8		
		2.0	87.5		
SCN ⁻	25	0.5	12.4	0.20	2.45
		1.0	24.7		
		2.0	49.1		
N ₃ ⁻	25	2.5	2.70	2.19	0.021
		5.0	3.28		
		10.0	4.30		
	35	2.5	4.75	3.84	0.037
		5.0	5.71		
		10.0	7.54		
	45	2.5	7.59	6.14	0.062
		5.0	9.39		
		10.0	12.3		
Imidazole	25	2.5	2.85	2.49	0.015
		5.0	3.27		
		10.0	4.00		
	35	2.5	5.15	4.54	0.027
		5.0	6.00		
	45	2.5	8.40	7.36	0.046
5.0		9.81			
10.0		11.9			
Pyridine	25	5.0	3.30	2.72	0.012
		10.0	3.95		
		20.0	5.12		
	35	5.0	5.75	4.67	0.023
		10.0	7.05		
		20.0	9.21		
	45	5.0	9.90	8.30	0.040
		10.0	12.9		
		20.0	16.1		

k_1 은 용매가 관여하는 일차 속도상수이고, k_2 는 이분자 친핵 치환반응 경로에 대한 이차 속도상수이다. 속도 식 (2)에서 친핵체 Y의 농도를 과량으로 취함으로써 다음과 같이 유사 일차 속도상수를 얻을 수 있다.

$$k_{obs} = k_1 + k_2[Y] \quad (3)$$

유사 일차 속도상수(k_{obs})는 시간의 변화에 따른 흡광도 변화를 측정하여 시간 t 에 대한 $\ln(A_x - A_t)$ 를 도식한 직선의 기울기에서 구할 수 있다. A_t 는

시간 t 에서의 흡광도이고 A_x 는 반응이 완전히 끝났을 때 무한시간에서의 흡광도이다.

친핵체의 반응성은 n_{11}° 값으로 평가가 이루어져 왔다¹⁰. 이 변수는 30°C 메탄올 용매하에서 표준착물인 *trans*-[Ptpy₂Cl₂]의 리간드 치환반응에서 얻었으며 (3)식으로 나타낼 수 있다.

$$n_{11}^\circ = \log(k_2/k_1) = \log(k_2[\text{MeOH}]k_1) \quad (4)$$

n_{11}° 값은 표준인 *trans*-[Ptpy₂Cl₂]착물 이외의 다른 Pt(II) 착물에서 친핵체 Y의 반응성을 기술하는

데 이용되며, 다음 (4)식으로부터 구할 수 있다.

$$\log k_2 = sn_{\text{Pd}} + \log k_1 \quad (5)$$

여기서 s 는 'nucleophilic discrimination factor'이다.

[Pd(ONN)Cl](ONN = N-(3-dimethylamino-1-propyl)-salicylaldimine) 착물의 친핵체 $Y = \text{SCN}^-$, CN^- , N_3^- , imidazole, pyridine에 대한 치환반응에서 온도변화에 대한 속도상수 값은 Table 1과 같다. Table 1에서 알 수 있듯이 메탄올 용액에서 반응속도 상수는 온도증가에 따라 증가하였다.

절대 반응속도론¹⁶에 의하면 반응의 속도상수와 활성화 착물의 평형상수(K^*)와의 사이에 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$k_{\text{obs}} = \kappa T/h \cdot K^* \quad (6)$$

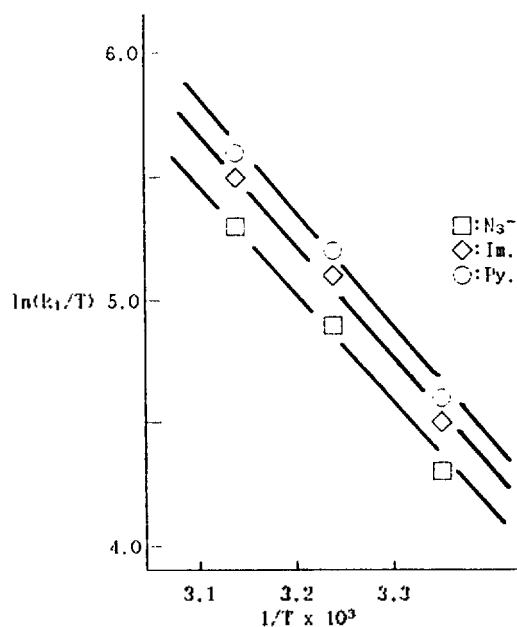


Fig. 4. Plot of $\ln(k_1/T)$ vs. $1/T$ for the substitution reaction of [Pd(ONN)Cl] complexes.

여기서 κ 는 볼츠만 상수이고, h 는 프랑크 상수이다. 활성화 자유에너지(ΔG^*)는

$$\Delta G^* = -RT \ln K^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (7)$$

이므로 식 (6)과 (7)으로부터 식 (8)이 얻어진다.

$$\ln(k_{\text{obs}}/T) = \ln(\kappa/h \cdot \exp(\Delta S^*R)) - \Delta H^*/RT \quad (8)$$

여기서 $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ 는 $1/T$ 에 대하여 직선관계를 이루어 이 직선의 기울기와 절편으로부터 ΔH^* 와 ΔS^* 를 구할 수 있고, $[Y]$ 의 변화에 따른 k_{obs} 의 변화로부터 구한 k_1 과 k_2 는 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 그 경향은 k_2 가 k_1 보다 현저하다. k_1 에 대한 온도와와의 관계는 Fig. 4와 같으며, 이 그림의 기울기와 절편으로부터 구한 활성화 파라미터는 Table 2와 같다.

Table 2에 의하면 25°C 에서 구한 활성화 파라미터는 CN^- 에서 Pyridine으로 갈수록 증가하였으며, ΔH_1^* 과 ΔH_2^* 는 비교적 작은 양(+)의 값이며 ΔS_1^* 과 ΔS_2^* 는 비교적 큰 음(-)의 값을 가지므로 이 반응은 엔트로피 지배적인 반응임을 알 수 있다. 활성화 자유에너지 변화, (ΔG^*)는 $\Delta G_1^* > \Delta G_2^*$ 이므로 k_2 경로가 더 용이하다고 생각된다. 또한 이 결과는 Pd-Y의 결합세기와 관계가 있다고 생각되며, 리간드 치환반응성 지수 n_{Pd} 와 연관지어서 생각할 수 있다.

치환반응의 경향성을 자세히 알기 위해서 n_{Pd} 를 계산하였으며 그 결과는 Table 3과 Fig. 5와 같다.

Table 3. Nucleophilic reactivity constants (n_{Pd} , n_{H} and n_{MeI})

Y	n_{Pd}	n_{H}	n_{MeI}
CN^-	6.89	7.0	6.70
SCN^-	6.50	6.65	6.62
N_3^-	3.40	3.58	5.78
Im	3.19	3.40	-
Py	3.06	3.13	5.23

Table 2. Thermodynamic parameters for the first- and second-order rate constant at 25°C

Y	ΔH_1^* kcal/mol	ΔS_1^* (e.u.)	ΔG_1^* kcal/mol	ΔH_2^* kcal/mol	ΔS_2^* (e.u.)	ΔG_2^* kcal/mol
N_3^-	9.11	-44.68	22.42	9.58	-34.04	19.72
Imidazole	9.60	-42.77	22.35	9.94	-33.50	19.92
Pyridine	9.89	-41.69	22.31	10.73	-31.29	20.05

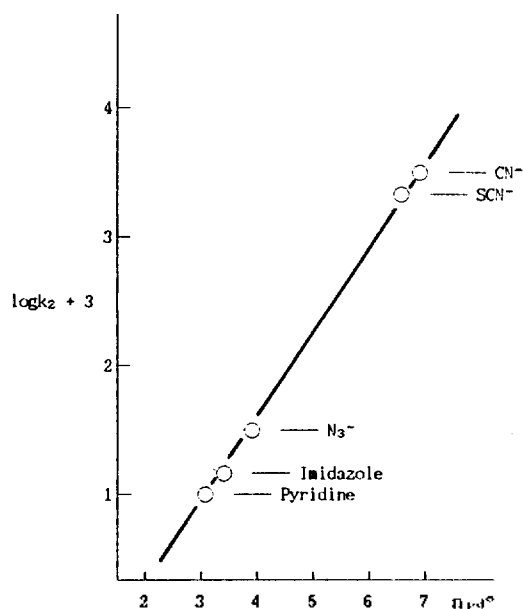


Fig. 5. Plots for the substitution reaction rates of [Pd(ONN)Cl] complexes against n_{Pd}° for the different nucleophiles.

Table 3에서 n_{Pd}° 을 n_{Pt}° , n_{Mn}° 와 비교해 볼 때 치환반응성은 $CN^{-} > SCN^{-} > N_3^{-} > Imidazole > Pyridine$ 의 순으로 백금(II) 착물에서 이미 알려진 경향성¹⁹과 같게 나타났다. 이상의 결과로 보아 이 팔라듐(II) 착물의 친핵치환반응은 회합(A) 메카니즘으로 진행됨을 알 수 있다.

본 연구는 문교부 기초과학 육성연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. D. A. Palmer and H. Keln, *Inorg. Chim. Acta.*, **19**(1976).

2. F. Basolo, and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2nd Ed., Wiley, 1967.
 3. M. L. Tobe, "Inorg. Reaction Mechanisms", Nelson, 1972.
 4. R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes", Allyn and Bacon, Boston, 1974.
 5. E. C. Constable, *Polyhedron*, **2**, 551(1983).
 6. M. Chanon and M. L. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **21**, 1(1982).
 7. A. J. Stetsenco, M. A. Fersnov, and A. L. Konovalova, *Russ. Chem. Rev.*, **50**, 353(1981).
 8. D. Apalmer and H. Kelm, *Coord. Chem. Rev.*, **36**, 89(1981).
 9. R. van Eldik, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, **50**, 185(1980).
 10. U. Belluco, L. Cattalini, F. Basolo, R. G. Pearson, and A. Turco, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 319(1958).
 11. A. Hoover, and P. Zipp, *Inorg. Chim. Acta.*, **63**, 9(1982).
 12. M. Becker and H. Elias, *Inorg. Chim. Acta.*, **47**(1989).
 13. M. Cusumano, G. Faraone, V. Ricevuto, R. Romeo, and M. Trozzi, *J. Chem. Soc. Dalton*, 490(1974).
 14. H. Elias, E. Hilms, and H. Paulus, *Z. Naturforsch.*, **37B**, 1266(1982).
 15. J. R. Roper, H. Paulus, and H. Elias, *Inorg. Chem.*, **28**, 2323(1989).
 16. E. Grunward and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 846(1948).
 17. Parimal Paul and Kamalaksha Nag, *Inorg. Chem.*, **26**, 1586(1987).
 18. S. Maeda, M. Nakamura, M. Mikurita, T. Shinmyozu, H. Okawa, and S. Kida *Memoirs of the Faculty of Science, Kyushu Univ. Ser. C*, **15**(1), 63(1985).
 19. R. D. Gillard, J. A. McCleverty, "Comprehensive coordination chemistry" Vol. 1. 313(1987), Pergamon Books Ltd.