

Ambidentate 리간드의 금속착물(제 6보). Isonitrosoethylacetoacetate Imine 리간드의 팔라듐(II) 착물

田英淑·李萬浩[†]·金仁煥*·金修漢**

경북대학교 공과대학 공업화학과

*대구대학교 사범대학 화학교육과

**육군 제 3사관학교 화학과

(1991. 1. 4 접수)

Metal Complexes of Ambidentate Ligand(VI). Palladium(II) Complexes of Isonitrosoethylacetoacetate Imines

Young-Sook Jun, Man-Ho Lee[†], In-Whan Kim*, and Soo-Han Kim**

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

*Department of Chemistry Education, Taegu University, Kyongsan 713-714, Korea

**Department of Chemistry, The 3rd Military Academy, Youngchun 771-849, Korea

(Received January 4, 1991)

요 약. Isonitrosoethylacetoacetate(H-IEAA)의 이민유도체를 리간드로 하는 새로운 Pd(II) 착물. Pd(IEAA-NR)₂(R=H, CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉ 또는 CH₂C₆H₅)를 합성하고, 이들의 구조를 원소분석, 전자 흡수분광법, 적외선흡수분광법, ¹H 및 ¹³C 핵자기공명 분광법으로 조사하였다. 그 결과 이들 Pd(II) 착물은 모두 사각평면구조를 가지며, 착물에서 두 IEAA-NR 리간드가 모두 이민 질소와 N-O의 질소를 통하여 금속에 배위되어 5원 고리를 이루고 있음을 알 수 있었다.

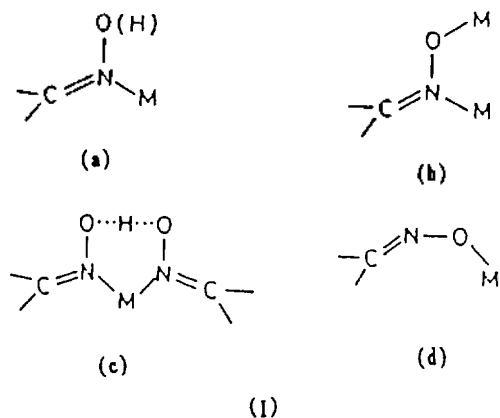
ABSTRACT. Palladium (II) complexes of the type Pd (IEAA-NR)₂ (R=H, CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, or CH₂C₆H₅), where IEAA-NR represents N-alkyl derivative of isonitrosoethylacetoacetate (H-IEAA) imine, have been prepared. And the structure of the complexes have been studied by elemental analyses, electronic, infrared, ¹H and ¹³C-NMR spectra. It is proposed that both of IEAA-NR ligands coordinate to metal through nitrogens of imine and isonitroso groups to form 5-membered chelate rings in the complexes.

서 론

α -isonitroso- β -diketone의 isonitroso기(=N-O)는 비공유전자쌍을 가진 두 개의 주계원자(N 및 O)를 가지고 있기 때문에 전이금속과 결합을 이룰 때 여러 가지 결합방식이 가능한 흥미있는 ambidentate 리간드이다. oxime 화합물의 금속에 대한 일반적인 결합방법은 (I)과 같다¹.

α -isonitroso- β -diketone과 monoamine으로부터 얻어지는 Schiff 염기인 imine 화합물은 4개의 주계원자를 가지고 있어서 금속이온에 배위할 때 여러

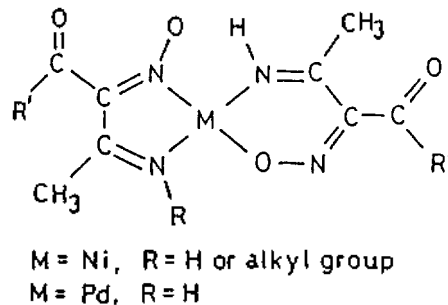
가지의 결합방법이 가능하다. 따라서 이들을 리간드로 하는 금속착물에 관한 연구는 많이 보고되어 있다²⁻¹⁴. 즉, Lacey 등⁶과 Bose 등⁸은 isonitrosoacetylacetone imine(H-IAA-NH) 및 N-alkylisonitrosoacetylacetone imine(H-IAA-NR)의 Ni(II) 및 Pd(II) 착물을 합성하고 이들 착물이 (II)(R'=CH₃)의 구조를 가진다고 보고하였다. 즉, Ni(IAA-NH)(IAA-NR) 착물의 구조는 (IIa)(R'=CH₃)와 같으며, 이 구조에서 IAA-NH 리간드는 imine의 질소원자와 isonitroso 기의 산소원자를 통해서 금속이온에 배



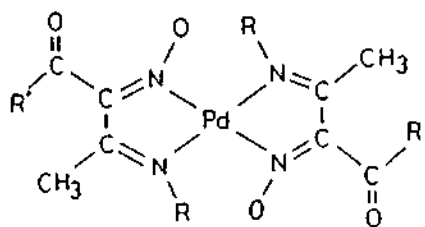
(I)

위되어 6원고리를 형성하고, IAA-NR 리간드는 imine의 질소원자와 isonitroso기의 질소원자를 통해서 금속에 배위되어 5원고리를 형성하고 있다. Pd (IAA-NH)₂ 착물 역시 (IIa)(R'=CH₃)의 비대칭구조를 가지고 있으나, Pd(IAA-NR)₂(R=alkyl) 착물은 IAA-NR 리간드가 imine의 질소원자와 isonitroso기의 질소원자를 통해서 금속에 배위함으로써 대칭적인 5원고리를 형성하고 있는 (IIb)(R'=CH₃)의 구조를 가지고 있다. 또한 Lee 등^{11,12}은 H-IAA의 한쪽 methyl기를 보다 큰 phenyl기로 치환시킨 isonitrosobenzoylacetone imine(H-IBA-NH) 및 N-alkylisonitrosobenzoylacetone imine(H-IBA-NR)의 Ni(II) 및 Pd(II) 착물을 형성하고, 이들 착물이 Lacey 등⁶과 Bose 등⁸이 제안한 것과 같은 (II)(R'=C₆H₅)의 구조를 갖는다고 보고하였다. 이러한 구조들은 대부분 UV-Vis, IR, NMR, MS 등의 분광학적 방법에 의해 제안되었으며, Ni(IAA-NH)(IAA-NR)의 구조만이 X-선 방법에 의해 확인되었다¹⁴. 이와 같이 착물에서의 구조적 차이는 금속이온의 크기에 따른 입체적 장애효과가 주된 원인인 것으로 추정하였다⁸. 즉, Pd(II) 착물에서는 Pd(IAA-NR)₂ 또는 Pd(IBA-NR)₂(R=alkyl)의 합성이 가능하였으나, 이온크기가 보다 작은 Ni(II) 착물에서는 입체적 장애 때문에 Ni(IAA-NR)₂ 또는 Ni(IBA-NR)₂(R=alkyl)의 합성이 불가능하였다. 그러나 이러한 구조적 차이는 아직 명확히 밝혀져 있지 않다.

본 연구에서는 α-isonitroso-β-diketone 유도체의 금속착물에 관한 연구의 하나로서 지금까지 보고된 바 없는 isonitrosoethylacetoacetate(H-IEAA)의



(a)



(b)

(II)

imine 유도체를 리간드로 하는 새로운 Pd(II) 착물을 합성하고, 이들 착물에서 이민리간드의 배위 방법을 원소분석, 전자흡수 스펙트럼, 적외선흡수 스펙트럼, 그리고 ¹H 및 ¹³C 핵자기공명 스펙트럼으로 규명하고자 한다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에서 사용한 amine류(ammonia, methylamine, ethylamine, n-propylamine, n-butylamine 및 benzylamine) 및 모든 시약들은 1급 또는 특급시약으로서 정제하지 않고 사용하였다. isonitrosoethylacetoacetate(H-IEAA)는 문헌¹⁵에 따라 합성하였다. CHN 원소분석은 Perkin-Elmer 283 elemental analyzer를 사용하였고, 전자흡수 스펙트럼은 Beckman DU-64, UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 chloroform을 용매로 200~700 nm 범위에서 측정하였다. 적외선흡수 스펙트럼은 Mattson Galaxy 6030E FT-IR spectrophotometer를 사용하여 KBr pellet 방법으로 4000~400 cm⁻¹ 범위내에서 측정하였다. ¹H 및 ¹³C-NMR 스펙트럼은 CDCl₃ 또는

DMSO-d₆를 용매로 하여 내부표준물질로 TMS를 첨가한 후, 실온에서 Bruker AM-300 FT-NMR spectrometer로 300 MHz(¹H) 및 69.14 MHz(¹³C)에서 각각 측정하였다. ¹³C-NMR 스펙트럼은 양성자 짝플림에 의해 얻었다.

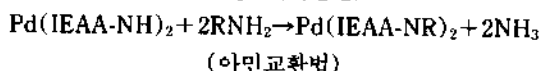
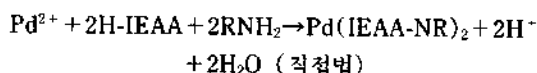
Bis(N-alkylisonitrosoethylacetoacetate imino) palladium(II), Pd(IEAA-NR)₂의 합성. A방법(직접법): PdCl₂(0.35 g, 0.002 mol) 및 H-IEAA(0.63 g, 0.004 mol)을 에탄올 40 ml에 녹이고 alkylamine(30% ammonia, 40% methylamine, 50% ethylamine, n-propylamine, n-butylamine, 또는 benzylamine) 0.0024 mol을 가한 후 4시간 교반환류 시켰다. 이 용액을 증발시키고 생성된 침전물을 거르고 난후 에탄올-클로로포름(1:1)으로 재결정하였다. 수득률은 50~70% 이었다.

B방법(아민교환법): A방법으로 합성한 Pd(IEAA-NH)₂를 여러 가지 아민들과의 아민교환반응으로 Pd(IEAA-NR)₂(R=alkyl)를 합성하였다. 즉, Pd(IEAA-NH)₂(0.42 g, 0.001 mol)를 에탄올-클로로포름(1:1) 50 ml에 녹이고 alkylamine 0.02 mol을 가한 후 4시간 교반환류 시켰다. 이 용액을 증발시키고 생성된 침전물을 거르고 난후 에탄올-클로로포름(1:1)으로 재결정하였다. 수득률은 65~75%

이었다.

결과 및 고찰

Pd(II) 착물의 합성. Pd(II) 착물은 A방법(직접법) 또는 B방법(아민교환법)으로 합성될 수 있다. 아민교환법에 의한 착물제조에 있어서 아민교환반응을 쉽게하기 위하여 화학양론에 의한 이론 양보다 과량(10배)의 alkylamine을 가하였다. 착물에서 N-O와 cis 위치의 알킬기 사이의 입체적 방해 때문에 benzylamine과의 교환이 어려웠으며, isopropylamine 및 *t*-butylamine과의 교환은 불가능하였다. 아민교환법에 의한 α-isonitroso-β-diketone의 이민 착물의 합성은 이미 여러 연구자들에 의해 보고된 바 있다^{8,9,11,12}. 아민교환법에 의한 착물합성이 직접법에 비해 수득률이 다소 높았다. 착물합성시에 일어나는 반응식은 다음과 같다.



Pd(II) 착물의 구조. 합성한 Pd(II) 착물들은

Table 1. Colors, melting points, and elemental analysis data of Pd(II) complexes

Complex	Color	M.P. (°C)	Calc. (%)			Found (%)		
			C	H	N	C	H	N
Pd(IEAA-NH) ₂	orange	175	34.29	4.29	13.33	34.01	4.11	13.19
Pd(IEAA-NMe) ₂	yellow	177	37.50	4.91	12.50	37.72	4.85	12.33
Pd(IEAA-NEt) ₂	yellow	175	40.34	5.46	11.76	40.62	5.63	11.65
Pd(IEAA-NPr) ₂	yellow	132	42.86	5.95	11.11	42.53	6.07	11.02
Pd(IEAA-NBu) ₂	yellow	133	45.11	6.39	10.53	44.97	6.51	10.76
Pd(IEAA-NBz) ₂	yellow	226	52.00	5.00	9.33	52.32	4.91	9.51

Table 2. Important electronic spectral data of Pd(II) complexes

(nm)

Complex	Absorption maximum (ε, l mol ⁻¹ cm ⁻¹)			
Pd(IEAA-NH) ₂	238(3.0×10 ⁴)	280(2.3×10 ⁴)	327(1.4×10 ³)	377(4.0×10 ²)
Pd(IEAA-NMe) ₂	227(3.0×10 ⁴)	281(2.3×10 ⁴)	326(1.4×10 ³)	377(4.0×10 ²)
Pd(IEAA-NEt) ₂	228(3.0×10 ⁴)	278(2.3×10 ⁴)	328(1.4×10 ³)	376(4.0×10 ²)
Pd(IEAA-NPr) ₂	232(3.0×10 ⁴)	278(2.3×10 ⁴)	327(1.4×10 ³)	377(4.0×10 ²)
Pd(IEAA-NBu) ₂	233(3.0×10 ⁴)	279(2.3×10 ⁴)	330(1.4×10 ³)	377(4.0×10 ²)
Pd(IEAA-NBz) ₂	235(3.0×10 ⁴)	280(2.3×10 ⁴)	330(1.4×10 ³)	380(4.0×10 ²)

오렌지색 또는 노란색의 결정으로서 모두 공기 중
에서 안정하며 물에는 거의 녹지 않았으나, 일반적인
유기용매(chloroform, acetonitrile, alcohol 등)에는
상당히 녹았다. 본 실험에서 합성된 착물들의 종류,
색깔 및 원소분석치는 Table 1과 같다.

원소분석의 결과에 의하면 모든 Pd(II) 착물은
금속과 리간드가 1:2의 몰비로 결합되어 있음을
알 수 있다. 이들 착물들은 모두 반자기성의 사각
평면구조를 가질 것으로 생각된다.

이들 착물들의 전자흡수 스펙트럼의 중요한 흡수
띠는 Table 2와 같다. 합성된 모든 착물들의 전자

스펙트럼은 유사하게 나타났다. 227~238 nm와 280
nm 근처에서 리간드의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 섀 흡수
를, 330 nm 근처에서는 전하이동에 의한 섀 흡수를
나타내고 있다. 그리고 380 nm 근처에서의 약한
흡수띠는 그 세기와 위치와 보아 사각평면구조를
갖는 Pd(II) 착물의 d-d 전이로 추정된다.

또한 이들 착물의 적외선흡수 스펙트럼의 중요한
흡수띠는 Table 3과 같다. Pd(IEAA-NH)₂의 스펙
트럼에서 N-H 신축진동에 의한 흡수띠가 3312 cm⁻¹
에서 나타나는 반면에, 그외의 다른 착물의 스펙트
럼에서는 N-H 신축진동에 의한 흡수띠가 나타나지
않았다. 이는 Pd(IEAA-NH)₂에서의 N-H 수소가
다른 착물에서 alkylamine에 의해 모두 alkyl기로
치환된 것임을 알 수 있다. 모든 착물들의 N-O 신
축진동에 의한 흡수띠는 1200 cm⁻¹ 근처에서 나타
났으며, 이것으로 보아 리간드가 N-O의 질소원자를
통해서 금속에 배위되어 있는 것으로 추정된다. 일
반적으로 옥심화합물에서 N-O 신축진동에 의한 흡
수는 950~1100 cm⁻¹에서 세게 일어난다¹⁶⁻¹⁹. 질소
에 금속이 배위되었을 때 N-O의 신축진동은 보다
높은 파수인 1150~1250 cm⁻¹에서 일어난다^{15,16,20}.

Table 3. Important infrared spectral data of Pd(II) Complexes^a (cm⁻¹)

Complex	N-H str	C=O str	N-O str
Pd(IEAA-NH) ₂	3312 w	1688 s	1190 m
Pd(IEAA-NMe) ₂	—	1694 s	1211 m
Pd(IEAA-NEt) ₂	—	1725 s	1223 m
Pd(IEAA-NPr) ₂	—	1711 s	1211 m
Pd(IEAA-NBu) ₂	—	1711 s	1206 m
Pd(IEAA-NBz) ₂	—	1723 s	1209 m

^as: strong, m: medium, w: weak

Table 4. ¹H-NMR spectral data of Pd(II) complexes^a

Complex	Chemical shift (ppm)		
	-OCH ₂ CH ₃	=C-CH ₃	=NR
Pd(IEAA-NH) ₂	1.28 t, 4.25 q	2.32 s	8.19 s (H)
Pd(IEAA-NMe) ₂	1.32 t, 4.28 q	2.18 s	3.32 s(CH ₃)
Pd(IEAA-NEt) ₂	1.35 t, 4.32 q	2.25 s	1.15 t, 3.72 q(CH ₂ CH ₃)
Pd(IEAA-NPr) ₂	1.30 t, 4.22 q	2.15 s	0.95 t, 1.48 m, 3.68 t(CH ₂ CH ₂ CH ₃)
Pd(IEAA-NBu) ₂	1.31 t, 4.30 q	2.23 s	0.97 t, ~1.4 m, 3.78 t(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃)
Pd(IEAA-NBz) ₂	1.28 t, 4.25 q	2.17 s	5.19 s, ~7.3 m(CH ₂ C ₆ H ₅)

^as: singlet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet

Table 5. ¹³C-NMR spectral data of Pd(II) complexes

Complex	Chemical shift (ppm)					
	-OCH ₂ CH ₃	C=O	=C-CH ₃	C=N-O	C=NR	=NR
Pd(IEAA-NH) ₂	13.96, 60.34	179.11	21.66	159.34	149.70	—
Pd(IEAA-NMe) ₂	14.13, 61.53	173.52	16.99	161.66	148.82	35.92
Pd(IEAA-NEt) ₂	14.67, 61.54	171.55	15.87	161.89	149.07	14.67, 42.21
Pd(IEAA-NPr) ₂	14.03, 61.48	173.41	23.33	161.96	149.01	11.32, 16.08, 48.85
Pd(IEAA-NBu) ₂	14.07, 61.55	171.34	20.19	167.06	149.06	14.07, 16.10, 32.21, 47.29
Pd(IEAA-NBz) ₂	14.07, 61.68	175.31	17.35	161.64	149.14	49.69, 126.92, 127.10, 128.54, 137.93

isonitrosoethylacetoacetate(H-IEAA)의 N-O 신축진동은 1006 cm^{-1} 에서 일어난다. $1680\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ 에서의 쉐 흡수띠는 결합하지 않은 C=O 신축진동에 의한 것으로 생각된다. 모든 착물들에서 한 개의 C=O 흡수띠만이 나타났으며, N에 착환된 알킬기가 입체적으로 클수록 C=O의 신축진동이 높은 파수에서 일어남을 알 수 있다. 그 이유는 알킬기가 커지면 착물에서의 평면성이 감소하여 conjugation 효과가 감소하기 때문으로 추정된다. Isonitrosoacetylacetone의 Pd(II) 및 Co(III) 착물에서 결합되지 않은 C=O의 신축진동은 각각 1640 및 1680 cm^{-1} 에서 일어난다^{21,22}.

이들 착물의 ^1H 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼의 중요한 공명피크는 Table 4 및 5와 같다. Pd(IEAA-NH)₂의

^1H 핵자기공명 스펙트럼(Fig. 1)을 보면 OCH₂CH₃가 1.28, 4.25 ppm에서 한 종류로, CH₃가 2.32 ppm에서 한 종류로 나타났고, N-H의 양성자도 8.19 ppm에서 한 개로 나타났다. 그리고 이 착물의 ^{13}C 핵자기공명 스펙트럼(Fig. 2)에서 OCH₂CH₃가 13.96, 60.34 ppm에서, CH₃는 21.66 ppm, C=O는 179.11 ppm, C=N-O(N에 배위된)는 159.34 ppm, C=NH는 148.70 ppm에서 모두 한 종류로 나타났다. H-IEAA에서의 C=O는 207.38 및 210.02 ppm에서, 그리고 C=N-OH는 158.98 ppm에서 일어나고 있다. 알킬기로 치환된 Pd(II) 착물의 ^1H 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼 역시 Pd(IEAA-NH)₂에서 나타난 것과 같이 모든 공명피크들이 한 종류로 나타났다. 그러므로 이들 착물들의 구조도 Pd(IEAA-NH)₂와 마찬가지로 대칭적인 구

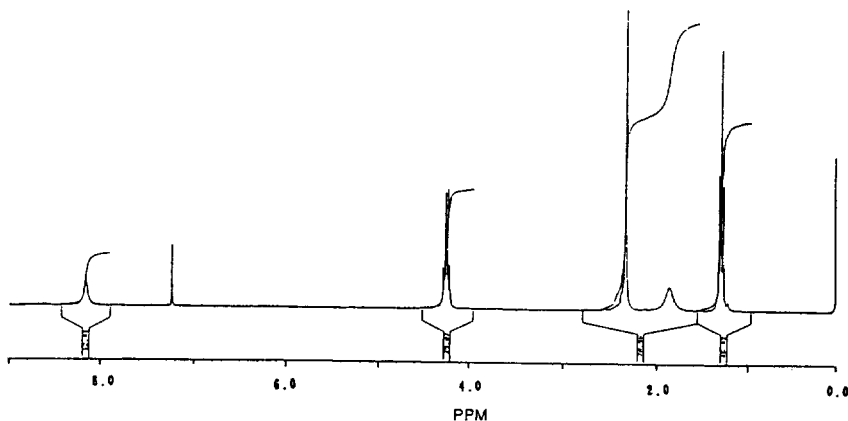


Fig. 1. ^1H -NMR spectrum of Pd(IEAA-NH)₂(solvent: CDCl₃).

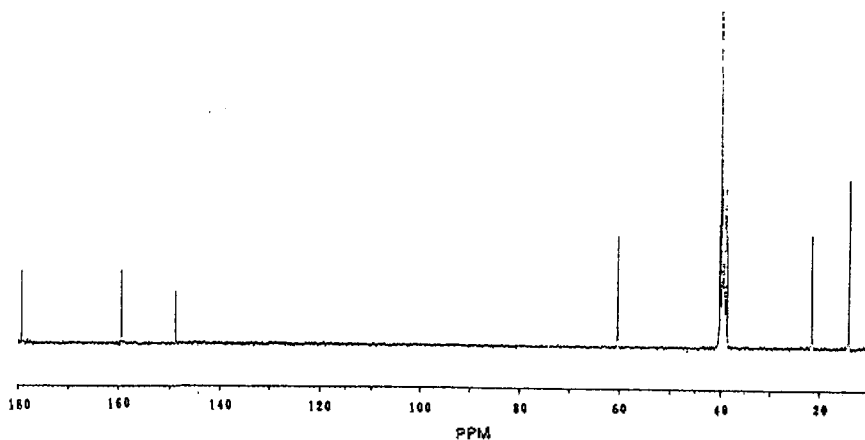
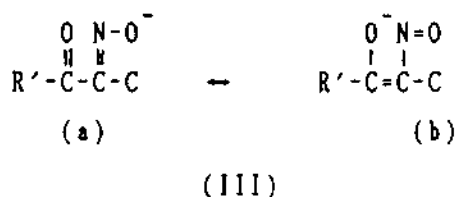


Fig. 2. Proton-decoupled ^{13}C -NMR spectrum of Pd(IEAA-NH)₂(solvent: DMSO-d₆).

조를 가질 것으로 추정된다. 이러한 결과는 적외선 흡수스펙트럼의 결과와도 잘 일치하고 있다.

위의 결과들을 요약하면 Pd(IEAA-NR)₂ 착물에서 두 개의 IEAA-NR 이민리간드는 모두 N-O의 질소 원자를 통해서 금속에 배위된 (IIb)(R'=OCH₂CH₃)의 대칭적인 5원-5원고리를 가진것을 확인할 수 있었다. 이러한 구조는 이미 보고된 바 있는 유사 리간드 착물인 Pd(IAA-NH)₂ 및 Pd(IBA-NH)₂의 (IIa)구조^{8,12}와 서로 다름을 알 수 있다. 이러한 구조적 차이는 전자를 끌어 당기는 효과가 메틸기 또는 페닐기보다 큰 ethoxy기의 도입에 의한 것으로 추정된다. 즉, 리간드의 R'에 전자를 잘 끌어당기는 ethoxy기가 도입되면 다음의 두 형태 중에서 (IIIb)의 구조가 더 큰 기여를 하게되어 N-O의 질소에 금속이 잘 배위할 것으로 기대된다.



따라서 본 연구를 통해 N에 치환된 알킬기(R)의 입체효과 뿐만 아니라 C=O에 치환된 R'의 전자 유도효과도 이들 착물의 구조에 영향을 미친다는 사실을 처음으로 발견하였다.

인 용 문 헌

1. A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 1(1974).
2. T. W. J. Taylor and E. K. Ewank, *J. Chem. Soc.*, 2818(1926).
3. C. Djordjevic, J. Lewis, and R. S. Nyholm, *ibid.*, 4778(1962).
4. K. G. Das, D. N. Sen, and N. Thankarajan, *Tetrahedron Lett.*, 869(1968).
5. A. V. Ablov and V. N. Zubarev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **13**, 1563(1968).
6. M. J. Lacey, C. G. Macdonald, J. S. Shannon, and P. J. Collins, *Aust. J. Chem.*, **23**, 2279(1970).
7. K. S. Bose, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3593(1972).
8. K. S. Bose, B. C. Sharma, and C. C. Patel, *Inorg. Chem.*, **12**, 120(1973).
9. D. A. White, *J. Chem. Soc. (A)*, 223(1971).
10. R. R. Iyengar, K. S. Bose, and C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 75(1975).
11. M. M. Lee, D. S. Oh, and K. W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 19(1975).
12. T. S. O, M. H. Lee, S. H. Kim, J. H. Park, and H. W. Lee, *ibid.*, **26**, 31(1982).
13. M. M. Aly, A. O. Baghlaf, and N. S. Ganji, *Polyhedron*, **4**, 1301(1985).
14. M. J. Lacey, C. G. Macdonald, J. F. McConnell, and J. S. Shannon, *Chem. Commun.*, 1206(1971).
15. R. Adams, *Org. Reac.*, **7**, 353(1960).
16. R. A. Krause, N. B. Colthup, and D. H. Busch, *J. Phys. Chem.*, **65**, 2216(1961).
17. J. Fabian, M. Legrand, and P. Poirier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1499(1956).
18. J. F. Brown, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6341(1955).
19. K. S. Bose and C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2947(1971).
20. K. C. Kalia and A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, **7**, 2016(1968).
21. U. B. Talwar and B. C. Haldar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 213(1970).
22. N. J. Patel and B. C. Haldar, *ibid.*, **29**, 1037(1967).