

Ambidentate 리간드의 금속착물 (제 7보). Isonitrosobenzoylacetone 디이민유도체를 리간드로 하는 팔라듐 (II) 착물

崔廷烈 · 田英淑 · 白宰凡 · 李萬浩†
경북대학교 공과대학 공업화학과
(1991. 2. 4 접수)

Metal Complexes of Ambidentate Ligand (VII). Palladium (II) Complexes of Isonitrosobenzoylacetone Diimine Derivatives

Gang-Yeol Choi, Young-Sook Jun, Jae-Bum Baek, and Man-Ho Lee†
Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received February 4, 1991)

요 약. 팔라듐(II) 이온의 존재하에서 isonitrosobenzoylacetone(IBA)과 diamine(ethylenediamine(en) 또는 trimethylenediamine(tn))으로부터 새로운 착물들인 N-(2-aminoethylisonitrosobenzoylacetone imino) chloropalladium(II), PdCl(IBA)-en, 및 N-(3-aminopropylisonitrosobenzoylacetone imino) chloropalladium(II), PdCl(IBA)-tn을 합성하고 이들 착물의 구조를 조사하였다. 그 결과 이들 착물은 모두 사각평면구조를 가지며 하나의 디이민리간드와 염소이온이 금속에 배위되어 있음을 알 수 있었다. 여기서 디이민리간드는 isonitrosobenzoylacetone과 diamine이 1:1로 반응하여 생성되었으며, isonitroso(=N-O), C=N 및 NH₂ 기의 세개의 질소원자들을 통하여 금속에 결합하고 있는 세자리 리간드임을 알 수 있었다.

ABSTRACT. Two palladium(II) complexes, N-(2-aminoethylisonitrosobenzoylacetone imino) chloropalladium(II), PdCl(IBA)-en, and N-(3-aminopropylisonitrosobenzoylacetone imino) chloropalladium(II), PdCl(IBA)-tn, have been prepared from the condensation of isonitrosobenzoylacetone (IBA) and diamine (ethylenediamine(en) or trimethylenediamine(tn)) in the presence of palladium(II) ion. It is suggested that the Schiff base formed by condensation of an isonitrosobenzoylacetone and a diamine coordinates to the metal through three nitrogens of isonitroso (=N-O), C=N, and NH₂ groups as a tridentate ligand. And also a chloride ion coordinates to the metal in addition to the Schiff base ligand to form a square-planar geometry.

서 론

지금까지 알려진 바에 의하면 α -isonitroso- β -diketone과 diamine을 반응시켜 생성된 Schiff 염기는 네자리 또는 세자리의 ambidentate 리간드로서 금속에 배위할 때 Fig. 1과 같이 여러 가지 결합방법이 가능하다¹⁻¹¹.

그 결과 니켈(II) 착물들은 Fig. 1(a)~(c)의 구조를 가지며, 이들 착물에서 이민리간드는 α -isonitroso- β -diketone과 diamine이 2:1로 반응하여 생성된 네자리 리간드이다. 즉, isonitrosoacetylacetone(H-

IAA)과 ethylenediamine(en) 또는 propylenediamine(pn)을 반응시켜 얻은 니켈(II) 착물은 Fig. 1(a)의 대칭구조(R'=CH₃)를 가지나, H-IAA와 trimethylenediamine(tn)을 반응시켜 얻은 니켈(II) 착물은 Fig. 1(b)의 비대칭구조(R'=CH₃)를 가진다^{6,7,10}. 그리고 Fig. 1(c)의 구조(R'=CH₃)를 갖는 N, N'-ethylenebis(isonitrosoacetylacetone imino) Ni(II) 착물도 보고된 바 있다⁷. 또한 isonitrosobenzoylacetone(H-IBA)과 ethylenediamine(en)을 반응시켜 얻은 니켈(II) 착물은 Fig. 1(b)의 구조(R'=

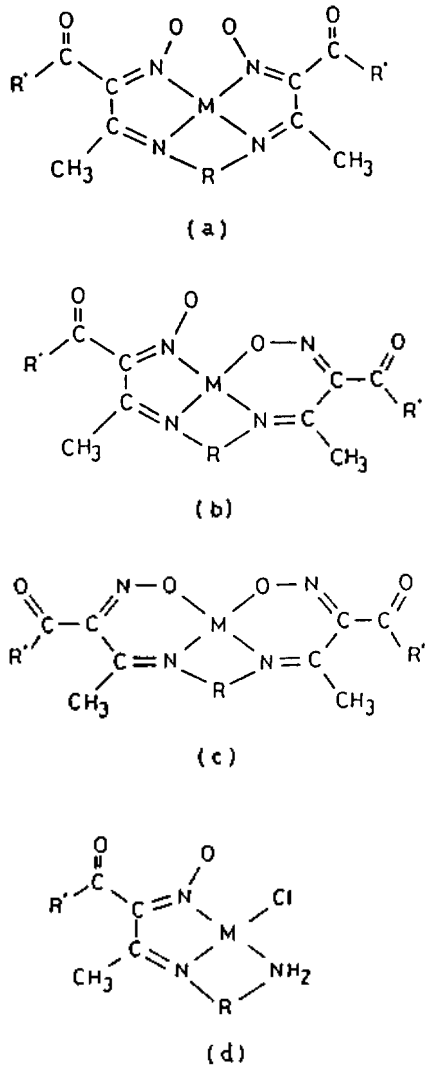


Fig. 1. Possible geometrical isomers of the metal complexes; R = $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH_2-CH_2-$, or $-(CH_2)_3-$.

C_6H_5)를, 그리고 H-IBA와 propylenediamine(pn)을 반응시켜 얻은 니켈(II) 착물은 Fig. 1(a)의 구조($R' = C_6H_5$)를 가진다¹¹. 그리고 이들 리간드의 구리(II) 착물도 니켈(II) 착물과 유사한 Fig. 1(a) 또는 1(b)의 구조를 가지는 것으로 보고되어 있다^{2,4,6,8}.

그러나 팔라듐(II) 착물들은 Fig. 1(a), (b) 또는 (d)의 구조를 가지며, 이들 착물에서 이민리간드는 α -isonitroso- β -diketone과 diamine이 2 : 1 또는 1 : 1로 반응하여 생성된 네자리 또는 세자리 리간드이다. 즉, H-IAA와 ethylenediamine(en) 또는 trimethy-

lenediamine(tn)을 반응시켜 얻은 팔라듐(II) 착물은 Fig. 1(b) 및 1(a)의 구조($R' = CH_3$)를 각각 가지나, H-IAA와 propylenediamine(pn)을 반응시켜 얻은 팔라듐(II) 착물은 Fig. 1(d)의 구조($R' = CH_3$)를 가진다^{9,10}. 착물에서의 이러한 구조적 차이에 대한 이유는 아직 명확하게 밝혀져 있지 않으나, 착물에서 리간드의 공간적 배열에 따른 입체효과가 주된 원인인 것으로 추정된다. 또한 반응조건에 따라서 생성된 착물에서의 리간드의 결합방법이 차이를 나타내고 있다.^{7,8}

따라서 α -isonitroso- β -diketone과 diamine으로부터 얻어지는 Schiff 염기인 ambidentate 리간드의 금속착물에 관한 구조연구의 하나로서 본 연구에서는 팔라듐(II) 이온의 존재하에서 isonitrosobenzoylacetone과 여러 가지 diamine을 반응시켜 지금까지 보고되어 있지 않는 새로운 팔라듐(II) 착물을 합성하고, 이들 착물에서 리간드의 결합방법을 분광학적 방법으로 조사하고자 한다.

실험

시약 및 기기. $PdCl_2$, benzoylacetone, ethylenediamine(en), trimethylenediamine(tn) 등은 1급 또는 특급 시약으로 정제하지 않고 사용하였다. isonitrosobenzoylacetone(H-IBA)은 문헌¹²에 따라 benzoylacetone을 니트로소화시켜 합성하였다. 원소(CHN) 분석은 Perkin-Elmer model 283 elemental analyzer를 사용하였다. 전자흡수 스펙트럼은 Beckman DV-64 UV-VIS spectrophotometer를 사용하여 acetonitrile을 용매로 200~700 nm의 파장범위에서 측정하였다. 적외선흡수 스펙트럼은 Digilab FIS-80 IR spectrophotometer를 사용하여 KBr pellet법으로 4000~400 cm^{-1} 의 파장범위에서 측정하였다. ¹H 및 ¹³C 핵자기공명 스펙트럼은 Bruker AM-300 FT NMR spectrometer를 사용하여 300 및 75.47 MHz에서 각각 측정하였다. 이 때 DMSO- d_6 를 용매로, 그리고 TMS를 내부표준물질로 사용하였다.

착물합성. (1) N-(2-Aminoethylisonitrosobenzoylacetone imino)chloropalladium(II), $PdCl(IBA)-en$. $PdCl_2$ 0.35 g(0.002 mol) 및 isonitrosobenzoylacetone(H-IBA) 0.76 g(0.004 mol)을 에탄올 50 ml에 녹인 후 ethylenediamine(en) 0.14 ml(0.0024 mol)

을 서서히 가하였다. 그리고 아세트산으로 이 용액의 pH를 5-6으로 조절한 후 8시간 가열 환류시켰다. 생성된 노란색 침전을 거르고 클로로포름으로 재결정하였다. 수득율은 50%이었다. 원소분석: 이론치(%) C 38.52, H 3.77, N 11.23, 실험치(%) C 38.75, H 3.72, N 11.25.

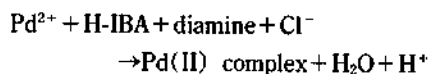
(2) N-(3-Aminopropylisonitrosobenzoylacetone imino)chloropalladium(II), PdCl(IBA)-tn. trimethylenediamine(tn) 0.17 ml를 사용하여 (1)과 같은 방법으로 합성하였다. 이때 녹황색 착물이 얻어졌으며 수득율은 45%이었다. 원소분석: 이론치(%) C, 40.23; H, 4.15; N, 10.82; 실험치(%) C, 40.00; H, 4.09; N, 10.79.

결과 및 고찰

합성한 팔라듐(II) 착물들은 노란색 또는 황록색 고체로서 공기중에서 안정하였으며, 물에는 거의 녹지 않았고, 에탄올, 아세톤, 클로로포름, 벤젠 등의 유기용매에는 약간 녹았다.

착물들의 원소분석결과에 의하면 하나의 이민리간드와 Cl⁻ 이온이 Pd²⁺ 이온에 배위되어 있음을 알 수 있다. 여기서 생성된 이민리간드인 (IBA)-en 및 (IBA)-tn은 세자리 리간드로서 H-IBA와 diamine이 1:1로 반응하여 생성된 Schiff 염기임을 알 수 있다. 이러한 세자리 리간드의 생성은 PdCl₂(IAA)-pn 착물에서도 보고된 바 있다^{9,10} 그러나 propylenediamine과의 반응에서 유사한 팔라듐(II) 착물이 생성되지 않았다. 이는 propylene기의 도입에 따른 입체적 영향에 의해 착물의 안정도가 감소하기 때문으로 추정된다.

착물생성시 일어나는 반응식은 다음과 같다.



acetonitrile을 용매로 측정한 팔라듐(II) 착물들의

전자흡수 스펙트럼결과는 Table 1과 같다. 모든 착물들의 전자흡수 스펙트럼은 매우 유사함을 알 수 있다. 즉, 210~215 nm와 265~270 nm에서 리간드의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이에 의한 섀 흡수가 일어나고, 305~350 nm에서 전하이동에 의한 섀 흡수가 일어나고 있다. 400 nm에서의 약한 흡수띠는 평면사각구조 착물의 $d-d$ 전이에 의한 것으로 추정된다.

4000~400 cm⁻¹에서 팔라듐(II) 착물들의 중요한 적외선흡수 스펙트럼결과는 Table 2와 같다.

모든 착물에서 O-H 신축진동에 의한 흡수띠가 나타나지 않았으며, 이는 리간드의 isonitroso기(=N-OH)가 금속에 배위할 때 수소가 떨어져 나갔음을 의미한다. 3198~3340 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 쪼개진 흡수띠는 1차 아민의 대칭 및 비대칭 신축진동에 의한 것으로 보인다. 1658~16688 cm⁻¹에서의 섀 흡수띠는 결합하지 않은 C=O의 신축진동에 의한 것으로 추정된다. 그리고 1113~1161 cm⁻¹에서의 비교적 섀 흡수띠는 N에 배위된 N-O 신축진동에 의한 것으로, 이는 bis(isonitrosoacetylacetone imino) 금속착물에서의 N에 배위된 N-O 신축진동에 의한 1150~1160 cm⁻¹과 유사하다¹⁰. 착물에서 N에 배위된 N-O의 신축진동은 O에 배위된 N-O의 그것보다 N-O결합의 이중성의 증가로 인하여 보다 높은 파수에서 일어날 것으로 기대된다⁷. isonitrosobenzoylacetone(H-IBA)에서의 N-O 신축진동은 993 cm⁻¹에서 일어난다.

착물들의 ¹H 및 ¹³C 핵자기공명 스펙트럼결과는 Table 3 및 4와 같다.

PdCl(IBA)-Tn의 ¹H NMR 스펙트럼(Fig. 2a)에서

Table 2. Important infrared spectral data of Pd(II) complexes^a (cm⁻¹)

Complex	N-H str.	C=O str.	N-O str.
PdCl(IBA)-en	3340m	3198m	1658 vs 1113m
PdCl(IBA)-tn	3286s	3198s	1668 vs 1161m

^avs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak.

Table 1. Electronic spectral data of Pd(II) complexes

Complex	Absorption maximum (ϵ , 1 mol ⁻¹ cm ⁻¹) (nm)			
PdCl(IBA)-en	210(3.0×10 ⁴)	270(2.2×10 ⁴)	315(1.3×10 ³)	400(3.9×10 ²)
PdCl(IBA)-tn	212(3.5×10 ⁴)	271(2.1×10 ⁴)	310(1.3×10 ³)	400(3.7×10 ²)

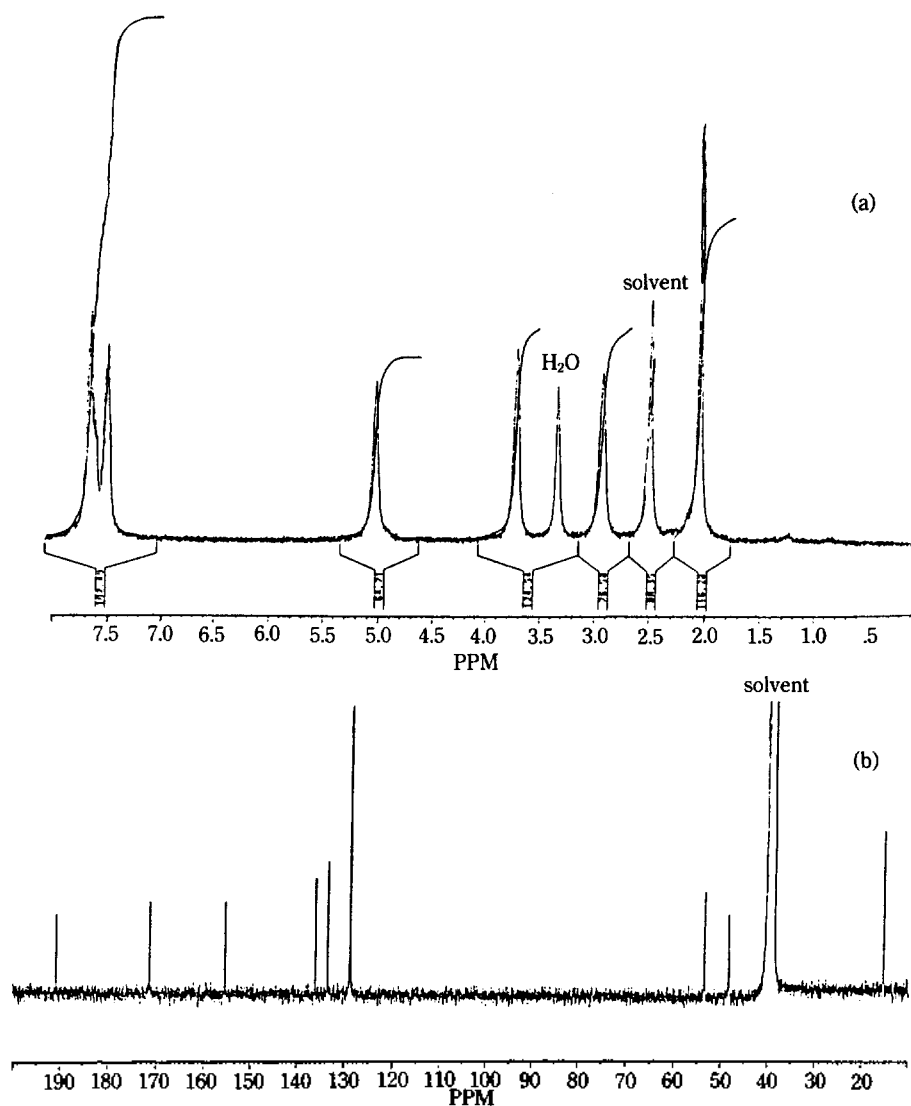
Table 3. ^1H NMR spectral data of Pd(II) complexes^a (ppm)

Complex	CH_3	C_6H_5	N-R-N			NH_2
PdCl(IBA)-en	2.05s	7.49~7.78m	5.02b	3.72b		2.93b
PdCl(IBA)-tn	2.05s	7.47~7.69m	4.30b	1.75b	3.40b	2.32b

^as: singlet, m: multiplet, b: broad.

Table 4. ^{13}C NMR spectral data of Pd(II) complexes (ppm)

Complex	CH_3	C_6H_5	C=O	C=N-O	C=N	N-R-N	
PdCl(IBA)-en	15.29	128.61~136.06	190.86	171.22	155.21	53.50	48.36
PdCl(IBA)-tn	16.12	128.50~135.79	191.93	173.66	151.48	48.82	29.64~40

Fig. 2. (a) ^1H and (b) ^{13}C NMR spectra of PdCl(IBA)-en(solvent: DMSO- d_6).

=C-CH₃의 메틸기가 2.05 ppm에서, N-CH₂-CH₂-N의 에틸렌기가 3.72 및 5.02 ppm에서 넓게 나타나고 있다. 이들 피크가 넓게 나타나는 이유로 Fig. 3과 같이 두 형태 사이의 빠른 변환에 의해 작플림이 일어나기 때문으로 추정된다. 이 착물에서 두 질소 사이의 에틸렌기는 매우 유연함으로 두 형태 사이의 빠른 변환이 가능하며, 따라서 에틸렌기 양성자들을 평균화시켜 이들 사이의 작플림을 일으킨다. 이러한 현상은 ethylenediaminetetraacetic acid 금속착물의 ¹H NMR 스펙트럼에서도 관찰된 바 있다¹⁵⁻¹⁸.

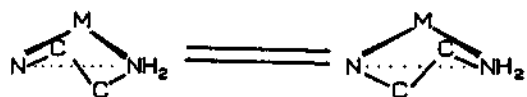


Fig. 3. Ring inversion of the ethylenic group in PdCl(IBA)-en.

그리고 페닐기는 7.49~7.78 ppm에서, 2.93 ppm에서 나타나고 있다. ¹³C NMR 스펙트럼(Fig. 2b)에서 =C-CH₃의 메틸탄소는 15.29 ppm에서, N-CH₂-CH₂-N의 에틸렌 탄소는 48.36 및 53.50 ppm에서 나타나고 있다. 그리고 페닐기는 128.61~136.06 ppm에서 일어난다. 또한 금속에 배워지지 않은 C=O는 190.86 ppm에서, C=N은 155.21 ppm에서, N에 배워진 C=N-O는 171.22 ppm에서 나타나고 있다. 니켈(II) 착물에서 N 및 O에 배워진 C=N-O의 탄소는 170.9~171.7 ppm 및 154.1 ppm에서 각각 나타났었다¹¹. H-IBA에서 C=N-OH의 탄소는 156.3 ppm에서 나타난다. 이들 결과로부터 이 착물은 이민리간드의 isonitroso(N-O)의 질소와 C=N 및 NH₂의 질소를 통하여 금속에 배워되어 있는 Fig. 1(d)의 구조(R'=C₆H₅)를 가지는 것으로 추정된다. PdCl(IBA)-Tn의 ¹H NMR 스펙트럼(Fig. 4a)에

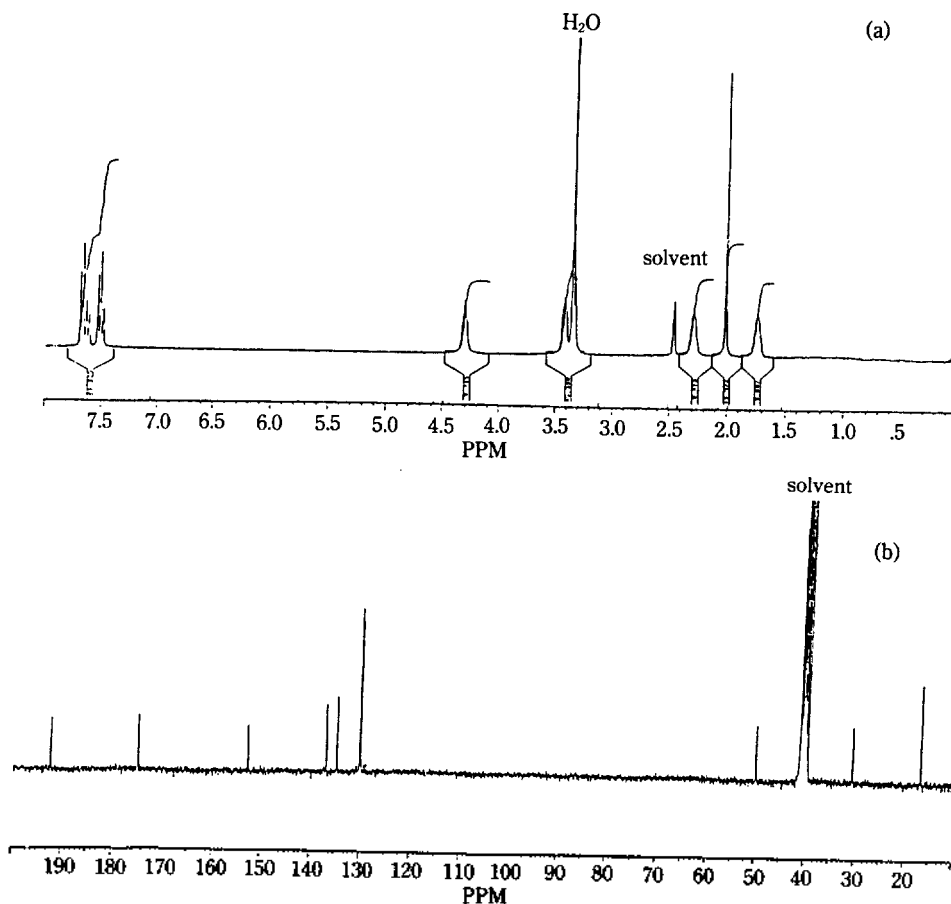


Fig. 4. (a) ¹H and (b) ¹³C NMR spectra of PdCl(IBA)-tn(solvent: DMSO-d₆).

서 =C-CH₃의 메틸기가 2.05 ppm에서, N-CH₂-CH₂-CH₂-N의 양성자들이 두 형태 사이의 빠른 교환에 의한 작플림으로 1.75 ppm, 3.04 ppm 및 4.30 ppm에서 넓게 나타나고 있다. 이러한 작플림 현상은 PdCl(IBA)-en 착물에서도 관찰된 바 있다. 그리고 NH₂는 2.32 ppm에서, 케닐기는 7.47~7.69 ppm에서 나타나고 있다. ¹³C NMR 스펙트럼(Fig. 4 b)에서 =C-CH₃의 탄소가 16.12 ppm에서, N-CH₂-CH₂-CH₂-N의 탄소가 48.82, 29.64 및 ~40 ppm에서 나타나고 있다. C=O가 191.93 ppm에서, N에 결합된 C=N-O가 173.66 ppm에서, C=N가 151.48 ppm에서 나타나고 있다. 128.50~135.79 ppm에서 케닐의 탄소가 나타나고 있다. 이들 결과를 종합하여 보면 이 착물도 Fig. 1(d)의 구조(R'=C₆H₅)를 가질 것으로 추정된다.

위의 결과들을 요약하면 isonitrosobenzoylacetone과 diamine(ethylenediamine 또는 propylenediamine)으로부터 합성된 니켈(II)착물¹¹에서 Schiff 염기인 이민리간드는 네자리 리간드인 반면에, 이들로부터 합성된 팔라듐(II) 착물에서 이민리간드는 세자리 리간드임을 알 수 있다. 이러한 구조적 차이는 착물에서의 입체적 장애에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, 이온크기가 니켈보다 큰 팔라듐착물에서 네자리 리간드가 결합되었을 때의 세자리 리간드가 결합되었을 때보다 킬레이트 고리에 strain이 많이 걸리기 때문에 불안정하여, 네자리 리간드의 팔라듐착물이 생성되지 않은 것으로 추정된다. 이러한 구조적 차이는 리간드에 의한 입체효과 또는 전자유발효과에 의해서도 영향을 받을 수 있을 것으로 생각된다. 앞으로 유사한 리간드의 금속착물 연구를 통하여 이에 대한 영향을 밝힐 예정이다.

인 용 문 헌

1. K. S. Bose, B. C. Sharma, and C. C. Patel, *Inorg.*

- Chem.*, **12**, 120 (1973).
 2. A. V. Ablov and V. N. Zubarev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **13**, 1563 (1968).
 3. D. A. White, *J. Chem. Soc. (A)*, 233 (1971).
 4. K. S. Bose and C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2947 (1971).
 5. I. Masuda, M. Tamaki, and K. Shinra, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 157 (1969).
 6. M. M. Aly and F. A. El-Said, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 287 (1981).
 7. M. M. Aly, A. O. Baghlaif, and N. S. Ganji, *Polyhedron*, **4**, 1301 (1985).
 8. A. O. Baghlaif, N. M. Aly, and N. S. Ganji, *Polyhedron*, **4**, 205 (1987).
 9. S. H. Kim, K. I. Okamoto, H. Einaga, and J. Hidaka, *J. Korean Chem. Soc.*, **29**, 490 (1985).
 10. M. H. Lee and S. H. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **32**, 428 (1988).
 11. Y. S. Jun, J. B. Baek, and M. H. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, (1991).
 12. M. M. Lee, D. S. Oh, and K. W. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 19 (1978).
 13. A. P. B. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam (1968).
 14. A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 1 (1974).
 15. R. J. Day and C. N. Reilley, *Anal. Chem.*, **36**, 1073 (1964).
 16. R. J. Kula, D. T. Sawyer, S. I. Chan, and C. M. Finley, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2930 (1963).
 17. L. V. Haynes and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **6**, 2146 (1967).
 18. G. L. Blackmer, K. J. Johnson, and R. L. Roberts, *Inorg. Chem.*, **1**, 596 (1976).