

디포스핀류를 가진 팔라듐(II) 착물의 형태 이성질체에 대한 이론적 연구

金奉坤* · 梁奇烈 · 丁孟浚† · 都命基†

경상대학교 사범대학 화학교육과

†영남대학교 이과대학 화학과

(1993. 11. 11 접수)

Theoretical Studies on the Conformational Preferences of Palladium(II) Complexes with Diphosphines

Bong-Gon Kim*, Kiyull Yang, Maeng-Jun Jung†, and Myung-Ki Doh†

Department of Chemical Education, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

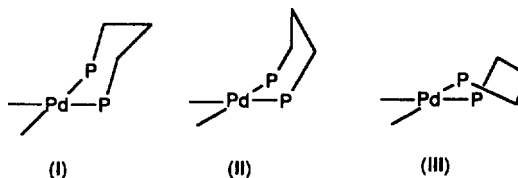
†Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

(Received November 11, 1993)

디포스핀류를 가진 전이금속 착물은 리간드와 금속이 이루는 킬레이트 고리의 크기에 따라 구조적, 분광학적 특성을 가진 뿐만 아니라, 반응성에도 큰 차이가 있다. $[PdCl_2\{Ph_2P(CH_2)_nPPh_2\}]$ ($n=1, 2, 3$)에서 각 P-Pd-P이 각각 $72.68^\circ(3)$, $85.82^\circ(7)$ 및 $90.85^\circ(5)$ 를 이루는 뿐만 아니라, 각 Cl-Pd-Cl은 93.63° , 94.19° 및 90.58° 를 이루며, $[Pd(NCS)_2(Ph_2P(CH_2)_nPPh_2)]$ 에서 NCS의 배위양상이 고리의 수에 따라서 다르다. 또한 ^{31}P -NMR의 화학적 이동 및 짝지움 상수 역시 킬레이트고리의 수와 크기에 따라서 많은 차이가 있음이 알려져 있다. 이러한 킬레이트 리간드를 포함하는 착물은 고리수에 따라서 여러가지 형태 이성질체가 가능하며, 이들 킬레이트 리간드가 가지는 유동성에 따라서 큰 반응성 차이를 보인다. 특히 7원 킬레이트 고리를 가진 포스핀계 착물은 히드로포르밀화 반응에서 킬레이트 고리수가 적은 포스핀류에 비해서 높은 광학수율이 얻어졌다. 킬레이트 포스핀류를 가진 착물의 촉매 반응성을 규명하기 위하여 P-Pd-P 결합각을 결정하는 킬레이트 고리의 골격구조에 관심을 가지고 킬레이트 고리의 유동성 및 착물의 구조(결합각)에 대한 이론적 연구가 MM2¹ 및 EHMO² 계산에 의해 이루어지고 있다.

본 연구에서는 6원고리 디포스핀과 7원고리를 이루는 아미노포스핀류가 배워진 팔라듐(II) 착물의 반응성을 이론적으로 예측하기 위하여 MM2 및 EHMO 계산을 수행하여 이들 착물이 가지는 형태 이성질체간의 안정성과 킬레이트 리간드의 유동성을 비교하였다. 계산에 사용한 각 원소의 쿨롱적분 및 공명적분의 파라메타는 문헌값을 이용하였다.³

6원 킬레이트 착물. 6원 킬레이트 고리를 형성하는 디포스핀류, $Ph_2P(CH_2)_3PPh_2$ 가 금속에 배워지면 chair(I), boat(II) 및 skew(III)형의 3가지 형태 이성질체가 가능하다.⁴



이러한 각 형태 이성질체의 EHMO 계산을 위한 좌표를 초기화하기 위하여 strain energy로서 기하구조를 최적화하는 MM2 방법을 이용하였다. 이때 중심금속인 Pd에 관련된 MM2 변수 중 결합길이 및 결합각은 X-선 결정구조에 의하여 알려진 값을 이용하였으며¹², 신축 및 굽힘 진동에 대한 힘상수

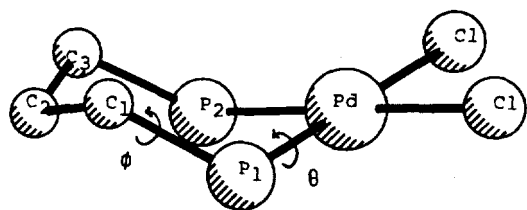


Fig. 1. Coordination for change of dihedral angle in [Pd(H₂P(CH₂)₃PH₂)Cl₂].

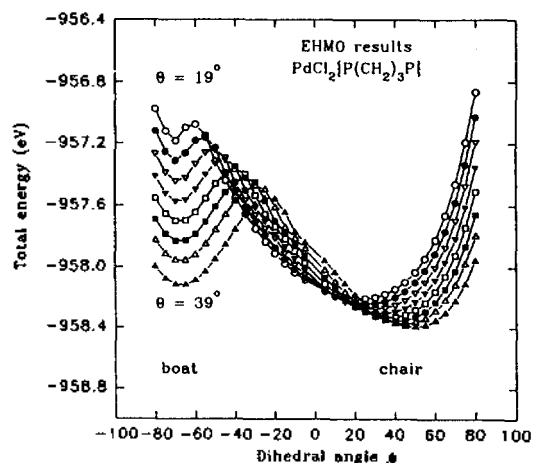


Fig. 2. Potential energy curve for change of dihedral angle (θ) according to various dihedral angle (ϕ) in [Pd(H₂P(CH₂)₃PH₂)Cl₂] by EHMO.

등은 각각 이면각 변화시 결합길이나 결합각이 변하지 않을 정도의 큰 값인 100.0 mdyne/Å 및 100.0 mdyne Å/rad²를 사용하였다. 아울러 MM2 계산의 목적은 EHMO 계산을 위한 초기좌표의 설정이므로 Pd에 관련된 van der Waals 변수, dipole 변수 및 이면각의 변수(torsional parameter) 등은 "0"으로 하였다. 이를 바탕으로 Fig. 1과 같이 P-Pd-P-C₁이 이루는 이면각(θ)을 16°에서 52°까지 3° 간격, Pd-P-C₁-C₂가 이루는 이면각(ϕ)을 -80°에서 +80°까지 5° 간격으로 변화시키면서 boat, chair 및 C₂ 대칭성을 가지는 skew형의 초기좌표를 MM2 계산으로 최적화하여 얻은 뒤 EHMO를 계산하였다.

이렇게 얻어진 값과 이면각에 대한 퍼텐셜에너지 곡선의 대표적인 예를 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2에는 chair와 boat형의 EHMO 계산결과를 나타내었으며, Fig. 3에는 skew형 착물의 퍼텐셜에너지 곡

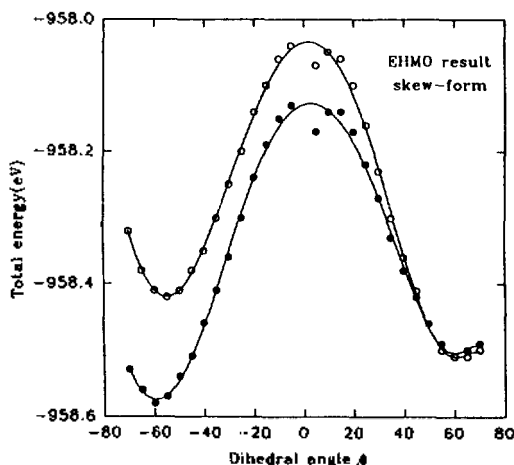


Fig. 3. Potential energy curve for change of dihedral angle (θ) according to various dihedral angle (ϕ) in [Pd(H₂P(CH₂)₃PH₂)Cl₂] by EHMO.

선을 나타내었다. Fig. 2에서와 같이 chair형은 P-Pd-P-C₁이 이루는 이면각(θ)이 19~21°에서는 Pd-P-C₁-C₂의 이면각(ϕ)이 20° 근처에서 안정한 값이 얻어졌으며, 이면각(θ)이 24~46° 사이일 때는 이면각 θ 가 증가할수록 이면각 θ 와 안정화에너지도 약간 증가하지만, 이면각(θ)이 46° 이상에서는 다시 감소하였다. 따라서 가장 안정한 형태 이성질체는 이면각 θ 가 40° 근처일 때임을 알 수 있었다. Fig. 2에서 보이듯이 이성질화 형상은 envelope형의 전이상태를 거쳐 진행될 것으로 생각되나, 이때 활성화에너지는 이면각 θ 에 따라서 다소 차이를 보여주었다. 따라서 가장 안정한 형태에서 살펴보면 chair형에서 boat형으로 전환될 때의 활성화에너지는 19.4 kcal이었으며, boat에서 chair로의 전환은 12.9 kcal/mol 정도였다. Total energy는 chair형이 boat형보다 6.2 kcal/mol 만큼 안정한 것으로 나타났다. skew형은 Fig. 3에서와 같이 이면각 θ 가 60° 근처에서 대칭형의 그림이 얻어지는 것으로 보아 좌표설정이 타당하다고 생각되며, 이때 얻어진 total energy값은 chair형에 비해 2.5 kcal/mol 정도 안정한 것으로 나타났다. 따라서 6원 킬레이트고리를 형성하는 디포스핀류가 배위된 팔라듐(II) 착물의 안정성은 skew(0) > chair(+2.5 kcal) > boat(+6.2 kcal)형 순으로 나타났다.

6원 킬레이트 고리를 이루는 diamine류, 즉 1, 3-propanediamine(tn)이 배위된 코발트(III) 착물

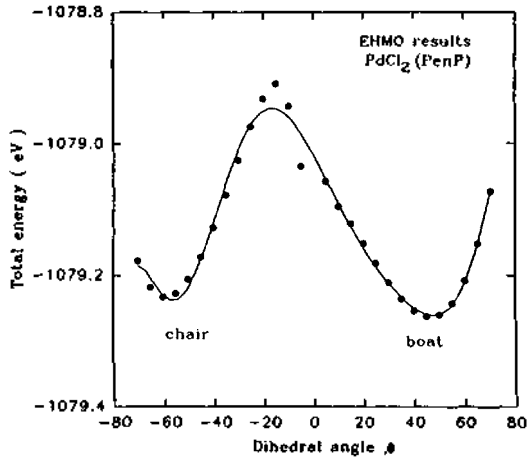


Fig. 4. Potential energy curve for change of dihedral angle (θ) in $[\text{Pd}\{\text{H}_2\text{PNH}(\text{CH}_2)_2\text{NHPH}_2\}\text{Cl}_2]$ by EHMO.

$[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ 에서는 chair형, $[\text{CoCl}_2(\text{tn})_2]^+$ 이온에서는 각각 chair형과 boat형임을 X-선 결정구조 해석⁹ 및 NMR¹⁰에 의해서 알려져 있으나, diphosphine인 $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2(\text{L})$ 가 배위된 팔라듐(II) 착물, $[\text{Pd}(\text{L})\text{Cl}_2]^+$ 및 $[\text{Pd}(\text{L})(\text{NCS})_2]^2$ 에서는 skew형 구조를 가지는 것이 X-선 결정구조 해석에서 밝혀졌다. 본 연구에 의해서 얻은 MM2 계산 결과 역시 최소 strain energy값과 EHMO 계산 결과도 같은 양상을 보였다.

7원 킬레이트 고리 착물. 7원 킬레이트 고리를 이루는 디포스핀류로써 본 연구에 사용한 리간드는 이미노산 유도체의 비대칭 수소화반응에서 균일촉매로써 로듐(I) 착물¹¹, $[\text{Rh}(\text{L})(\text{COD})]\text{PF}_6$ 이 알려져 있을 뿐만 아니라, 팔라듐(II)¹² 및 니켈(II)¹³ 착물의 분광학적 성질이 알려진 아미노포스핀류, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{diamine})\text{PPh}_2$, diamine=en, pn를 사용하였다. 킬레이트 고리가 증가할 수록 형태이성질체의 수가 많아 지지만, 대체로 실험적으로 알려진 7원 킬레이트 고리화합물의 기본적인 형태 이성질체는 다음과 같다.

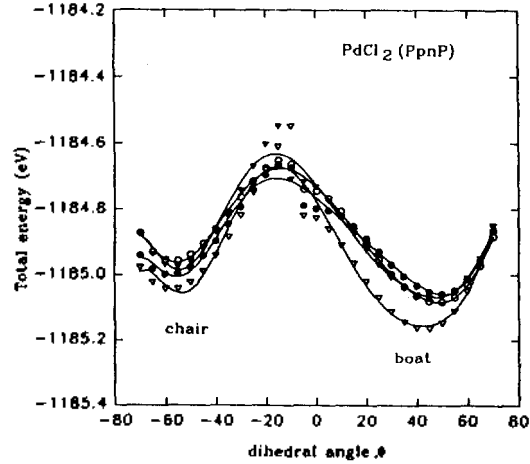
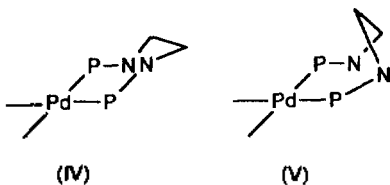
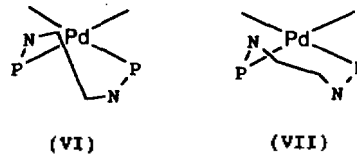


Fig. 5. Potential energy curve for change of dihedral angle (θ) according to substituted methyl position in $[\text{Pd}\{\text{H}_2\text{PNHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHPH}_2\}\text{Cl}_2]$ by EHMO.



킬레이트 고리를 이루는 4개의 원자가 거의 분자 평면에 있는 chair형(IV)과 boat형(V)이 있고, C_2 대칭축을 가지는 skew형에는 킬레이트 고리에 있는 C-C 결합축이 분자평면에 수직 혹은 수평에 따라서 vertical(VI)과 horizontal(VII)이 있을 수 있다. 이렇게 기본적으로 두 모형을 바탕으로 어떤각을 변화시키면서 6원 고리화합물과 같은 방법으로 계산하였다. 먼저 diamine으로 en인 경우 대표적으로 가장 안정한 boat형과 chair형의 퍼텐셜에너지 곡선을 Fig. 4에 나타내었으며, 또한 pn인 경우 같은 방법으로 메틸기의 위치를 변화시켜 동일한 방법으로 계산하여 EHMO 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

두 경우 모두 boat형이 안정하였으며 이때 위치에 따른 최소에너지 값은 Table 1에 나타내었다. 가장 안정한 boat형에서 methyl기의 위치에 따라서 약간 차이는 있으나, equatorial형이 axial형보다 거의 2 kcal/mol만큼 안정하였다. 또한 boat와 chair형의 전환에서 활성화에너지 값은 8 kcal/mol 정도였으며, 에너지 차이는 0.63 kcal/mol만큼 boat형이 안정하였다.

Table 1. Total energy of conformer according to substituted methyl position in H_2PpnPH_2

Position	Conformer (eV)	
	boat	chair
equatorial	-1185.163	-1185.041
axial	-1185.068	-1184.972
en	-1079.260	-1079.233

en is ethylenediamine at diamine.

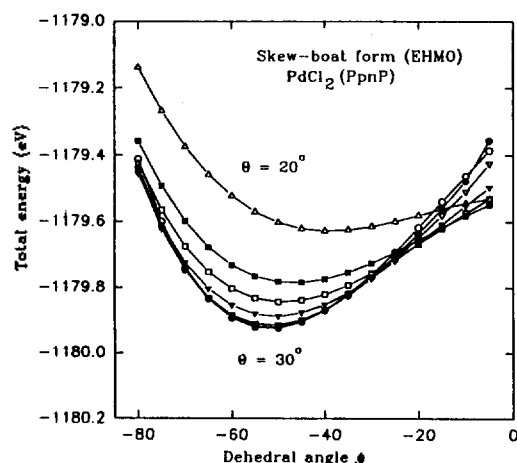


Fig. 6. Potential energy curve for change of dihedral angle (θ) according to dihedral angle (θ) in $[Pd(H_2P(CH_2)_3PH_2)_2Cl_2]$ by EHMO.

Boat 혹은 chair형인 경우는 P-Pd-P-N₁이 동일 평면일때 안정하였으며, skew형인 경우는 6원 고리와 같이 이면각 θ 는 20~36° 사이를 2°씩 변화시키면서 그에 따른 에너지 값의 변화를 보였다. 이렇게 얻어진 MM2 계산의 결과 좌표를 이용하여 이면각이 26~36° 범위에서 EHMO 계산한 결과 값을 Fig. 6에 나타내었다. 이면각이 28~30° 정도에서 가장 안정하였으며 boat나 chair형에 비해 3.5 eV 정도 낮은 에너지 값을 나타내었다.

6원 고리에서 안정한 것으로 나타난 skew형은 7원 킬레이트를 이루는 이미노포스핀류에서는 boat이나 chair형에 비해 불안정한 것으로 나타났다. 가장 안정한 형태는 boat형으로 얻어졌으며 이는 이와 유사한 리간드가 배위한 Rh(I) 착물의 X-선 결정 구조 해석과 잘 일치하였다¹⁰. 이렇게 얻은 착물의 EHMO 계산에서 얻은 양자화학적 값과 far-ir

Table 2. Comparison of calculated quantum data with vPd-Cl of $[Pd(L)Cl_2]$ complexes

L	vPd-Cl	R. O. P.	Net charge
(PMe ₃) ₂	271, 284	0.179, 0.178	-1.008, -1.012
tn	310, 340	0.233, 0.232	-0.983, -0.984
P(CH ₂) ₃ P	-	0.150, 0.153	-1.030, -1.047
PNNP	280, 288	0.164, 0.166	-1.026, -1.003

영역에서 Pd-Cl의 신축진동흡수띠 값을 비교하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이, 결합차수가 클수록 결합세기가 증가되므로 Pd-Cl의 결합차수가 큰 화합물이 보다 높은 파수에서 vPd-Cl이 얻어진 실험적 사실^{12,13}과 잘 일치한다. 또한 Cl의 알짜전하값은 포스핀류가 배위한 착물에서 모두 -1.0 이상인 것으로 보아 쉽게 해리될 수 있으리라 생각된다. 따라서 비교적 큰 킬레이트 리간드를 가진 전이금속착물의 구조와 예측하고 해석하는데는 ab initio 등을 이용한 계산은 많은 제약을 받기 때문에 MM2와 EHMO를 이용할 수 있으리라 생각된다.

인 용 문 헌

1. Meek, D. W.; Nicpon, P. E.; Meek, V. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5351.
2. Palenik, G. J.; Mathew, M.; Steffen, W. L.; Beran, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1059.
3. Garroa, P. E. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.
4. Scriveri, A.; Bottegh, C.; Toniolo, L.; Berton, A. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 261, & ref. cit. therein.
5. a) Casey, C. P.; Whiteker, G. T.; Melville, M. G.; Petrovich, L. M.; Gavney, J. A. Jr.; Powell, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535; b) Casey, C. P.; Whiteker, G. T.; *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 299; c) Camali, M.; Caruso, F.; Chaloupka, S.; Leber, E. M.; Venazi, L. M. *Helvetica Chimica Acta* **1990**, *73*, 2263; d) Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Tse, Y.; D'Ottavio, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3812.
6. a) Tatsumi, K.; Hoffmann, R.; Yamamoto, A.; Stille, J. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1857; b) Hoffmann, R. *Science* **1981**, *211*, 995; c) Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Thibeault, J. C.; Thorn, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3801; d) Rosch, N.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2656.

7. Su, M. D.; Chu, S. Y. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9757; *ibid* **1981**, *93*, 6043.
8. Hanack, M. *Conformation Theory*; Academic Press: New York, U. S. A., 1965; p 87~164.
9. a) Nagao, R.; Marumo, F.; Saito, Y. *Acta Cryst* **1973**, *B29*, 2438; b) Niketic, S. R.; Woldbey, F. *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 621.
10. Hawkins, C. J.; Palmer, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 1.
11. a) Kashiwabara, K.; Hanaki, K.; Fujita, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2275; b) Sato, S.; Saito, Y. *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 1378; c) Onuma, K.; Nakamura, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 761.
12. a) Doh, M. K.; Kim, B. G. *J. Kor. Chem. Soc.* **1983**, *27*, 255; b) Doh, M. K.; Kim, B. G. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **1988**, *9*, 198.
13. a) Gowd, N. N.; Reddy, L. N. *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 1557; b) Duddell, D. A.; Gogin, P. L.; Goodfellow, R. J.; Norton, M. G.; Smith, J. G. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 545.