

Me₂Pt(PPh₂CH₂C(*t*-Bu)=N-N=CMe(2-py)-κ²N,P)의 합성 및 결정 구조

조성일* · 강상욱^a · 장경화

서울시립대학교 화학공학과, ^a고려대학교 신소재화학과

Synthesis and Crystal Structure of Me₂Pt(PPh₂CH₂C(*t*-Bu)=N-N=CMe(2-py)-κ²N,P)

Sung Il Cho*, Sang Ook Kang^a and K. Chang

Department of Chemical Engineering, University of Seoul, Jeonnong-dong 90, Seoul 130-743, Korea

^aDepartment of Chemistry, Korea University, Seochang 208, Chochiwon, Chungnam 339-700, Korea

요 약

유기금속 착화합물 Me₂Pt(PPh₂CH₂C(*t*-Bu)=N-N=CMe(2-py)-κ²N,P)을 phosphino hydrazone Ph₂PCH₂C(*t*-Bu)=NNH₂와 2-acetylpyridine와 [PtMe₂(μ-SMe₂)₂]를 사용하여 합성하였다. X-선 회절법을 이용하여 이 화합물의 분자 구조를 규명하였다. 이 백금 화합물의 결정학적 자료는 monoclinic, space group *P*2₁/*n*, *a* = 11.6926(7) Å, *b* = 15.6607(19) Å, *c* = 14.6125(6) Å, β = 93.018(4)°, *Z* = 4, *V* = 2672.0(4) Å³이다. 결정 구조는 직접법으로 해석하였으며, 5238개의 회절 반점에 대하여 최종 신뢰도 인자 *R* = 0.0363인 분자 모형을 구하였다.

Abstract

An organometallic complex, Me₂Pt(PPh₂CH₂C(*t*-Bu)=N-N=CMe(2-py)-κ²N,P) was synthesized from phosphinohydrazone Ph₂PCH₂C(*t*-Bu)=NNH₂, 2-acetylpyridine, and [PtMe₂(μ-SMe₂)₂]. The molecular structure of this complex has been determined by X-ray diffraction. Crystallographic data: monoclinic, space group *P*2₁/*n*, *a* = 11.6926(7) Å, *b* = 15.6607(19) Å, *c* = 14.6125(6) Å, β = 93.018(4)°, *Z* = 4, *V* = 2672.0(4) Å³. The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares methods to give a model with a reliability factor *R* = 0.0363 for 5238 reflections.

1. 서 론

최근에 여러-자리 리간드를 갖는 고리 금속 화합물이 유기 합성에 이용되어 광범위하게 연구되고 있다.¹⁾ 특히 여러-자리 리간드를 갖는 백금 착화합물은 촉매의 활성이 좋기 때문에 매우 흥미가 있다.²⁾ 최근 특히 P-N 리간드가 백금 촉매를 위하여 적절한 리간드이며 알킬화 반응에 적절한 촉매라는 것이 연구되었다.³⁾

우리 연구진은 본 화합물을 합성하였으며, 특히 Pt-P, Pt-N의 배위결합을 포함한 6원자 고리의 구조의 결합성을 연구하기 위하여 X-ray 회절 실험

을 하였다.

2. 실 험

Phosphino hydrazone Ph₂PCH₂C(*t*-Bu)=NNH₂(1.0 g, 3 mmol)에 2-acetyl-pyridine(0.375 ml, 3.35 mmol)이 혼합된 벤젠 용매를 1.5시간 동안 환류한 다음, 감압 하에서 용매를 제거하여 노란색 고체를 얻었다. 이 고체를 methanol/hexane 하에서 재결정하여 순수한 노란색 결정의 phosphino-*N*-acetylpyridine hydrazone Ph₂PCH₂C(*t*-Bu)=N-N=CMe(NC₅H₄)를 얻을 수 있었다.

Table 1. Experimental and crystal data

Chemical formular	$C_{27}H_{34}N_2Pt$
Molecular weight	$M_r = 626.63$
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/n$
Unit cell dimension	$a = 11.6926(7) \text{ \AA}$ $b = 15.6607(19) \text{ \AA}$ $c = 14.6125(6) \text{ \AA}$ $\beta = 93.018^\circ$ $V = 2672.0(4) \text{ \AA}^3$
Unit cell volume	
Molecular number per unit cell	$Z = 4$
Radiation	$\lambda(\text{Mo}) = 0.71070 \text{ \AA}$
Density	$D_c = 1.558 \text{ g/cm}^3$
Theta range for data collection	$\theta = 1.90\text{-}25.97^\circ$
Absorption coefficient	$\mu = 5.329 \text{ mm}^{-1}$
Temperature	$T = 293(2) \text{ K}$
Crystal size	$0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Index range	$-14 \leq h \leq 14, 0 \leq k \leq 19, 0 \leq l \leq 18$
Reflections collected/unique	5559/5238
Data/parameters	5238/289
Final reliability factor	$R = 0.0363$

생성된 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(t\text{-Bu})=\text{N}-\text{N}=\text{CMe}(\text{NC}_5\text{H}_4)$ 의 톨루엔 용액을 -20°C 에서 $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)]_2$ 의 톨루엔 용액에 천천히 적가한 후 상온에서 1시간 동안 교반하면, 반응이 종료된다. 이 용액을 감압 하에서 용매를 제거한 다음, toluene/hexane 용매 하에서 재결정하여 순수한 연두색의 금속 화합물의

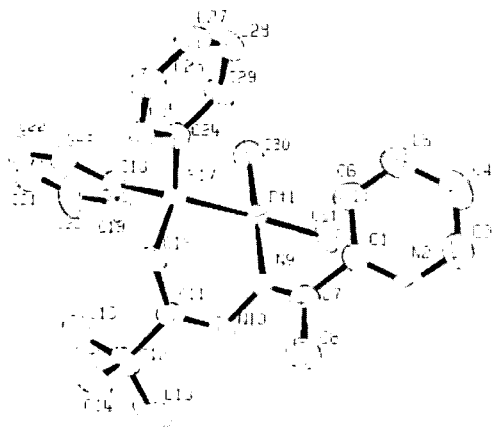


Fig. 1. Molecular structure and atom-numbering scheme and atomic displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

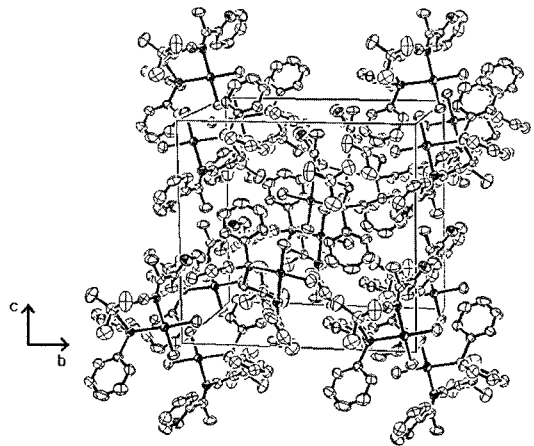


Fig. 2. Unit cell packing structure, viewing along the *a*-axis.

단결정 $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(t\text{-Bu})=\text{N}-\text{N}=\text{CMe}(2\text{-py})-\kappa^2\text{N,P})$ 를 얻을 수 있었다.

결정의 크기가 $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}$ 인 결정을 X-선 회절 실험에 사용하였다. 모든 결정학적 자료는 Table 1에 나타내었다. 구조 해석은 SHELXS-86⁴⁾을 사용하여 F_0^2 을 바탕으로 직접법으로 하였으며, 모든 비수소 원자에 대해서 이방성 온도 인자들을 사용했다. SHELXL-93⁵⁾으로 구조를 정밀화하였다. 이때 이용된 원자 산란 인자는 International Table for X-ray Crystallography⁶⁾에 수록된 값을 이용하였다.

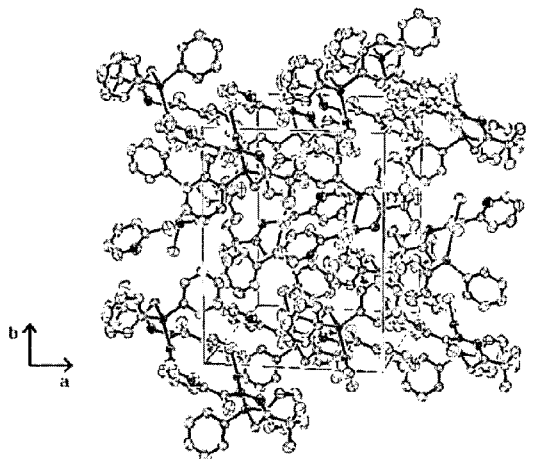


Fig. 3. Unit cell packing structure, viewing along the *c*-axis.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pt(1)	2333(1)	9818(1)	1188(1)	36(1)
C(1)	1070(7)	9949(5)	3253(6)	41(2)
N(2)	785(7)	10452(6)	3933(6)	59(2)
C(3)	-288(9)	10744(8)	3932(8)	70(3)
C(4)	-1105(9)	10541(8)	3250(8)	67(3)
C(5)	-792(9)	9991(7)	2547(7)	61(3)
C(6)	305(8)	9672(6)	2554(6)	51(2)
C(7)	2278(7)	9652(5)	3314(6)	42(2)
C(8)	2819(9)	9451(9)	4261(6)	66(3)
N(9)	2844(6)	9583(4)	2581(5)	39(2)
N(10)	4017(5)	9379(5)	2731(5)	44(2)
C(11)	4324(7)	8657(6)	2436(6)	42(2)
C(12)	5611(7)	8447(6)	2585(7)	53(2)
C(13)	6269(9)	9196(8)	3043(11)	87(4)
C(14)	5738(9)	7636(8)	3185(8)	73(3)
C(15)	6096(9)	8244(10)	1640(9)	85(4)
C(16)	3525(6)	7999(5)	2018(5)	38(2)
P(17)	2697(2)	8423(1)	981(1)	34(1)
C(18)	3544(7)	8101(5)	24(5)	41(2)
C(19)	4189(9)	8750(6)	-376(7)	63(3)
C(20)	4912(10)	8528(9)	-1082(9)	82(4)
C(21)	4940(10)	7704(10)	-1400(8)	84(4)
C(22)	4287(10)	7071(8)	-1001(8)	70(3)
C(23)	3597(8)	7267(6)	-285(6)	52(2)
C(24)	1443(7)	7707(5)	934(5)	36(2)
C(25)	1483(7)	6884(5)	1260(6)	44(2)
C(26)	487(8)	6392(6)	1283(6)	52(2)
C(27)	-547(7)	6756(7)	990(6)	54(2)
C(28)	-607(7)	7574(7)	646(7)	57(2)
C(29)	402(7)	8066(6)	625(6)	46(2)
C(30)	1851(9)	10058(7)	-164(7)	59(3)
C(31)	2010(9)	11107(7)	1430(7)	59(3)

Table 3. Bond lengths (\AA)

Pt(1)-C(30)	2.061(10)	Pt(1)-C(31)	2.088(10)
Pt(1)-N(9)	2.123(7)	Pt(1)-P(17)	2.249(2)
C(1)-N(2)	1.324(12)	C(1)-C(6)	1.392(13)
C(1)-C(7)	1.486(12)	N(2)-C(3)	1.334(13)
C(3)-C(4)	1.382(15)	C(4)-C(5)	1.404(16)
C(5)-C(6)	1.376(14)	C(7)-N(9)	1.293(11)
C(7)-C(8)	1.524(12)	N(9)-N(10)	1.413(9)
N(10)-C(11)	1.269(11)	C(11)-C(16)	1.498(11)
C(11)-C(12)	1.545(11)	C(12)-C(14)	1.546(15)
C(12)-C(13)	1.536(14)	C(12)-C(15)	1.552(15)
C(16)-P(17)	1.876(7)	P(17)-C(18)	1.827(8)
P(17)-C(24)	1.844(8)	C(18)-C(23)	1.385(12)
C(18)-C(19)	1.409(12)	C(19)-C(20)	1.411(14)
C(20)-C(21)	1.374(19)	C(21)-C(22)	1.397(18)
C(22)-C(23)	1.389(13)	C(24)-C(25)	1.373(11)
C(24)-C(29)	1.394(11)	C(25)-C(26)	1.398(12)
C(26)-C(27)	1.385(13)	C(27)-C(28)	1.377(14)
C(28)-C(29)	1.410(12)		

Table 4. Bond angles (deg)

C(30)-Pt(1)-C(31)	86.7(4)
C(30)-Pt(1)-N(9)	179.3(4)
C(31)-Pt(1)-N(9)	92.9(3)
C(30)-Pt(1)-P(17)	95.3(3)
C(31)-Pt(1)-P(17)	178.0(3)
N(9)-Pt(1)-P(17)	85.16(19)
N(2)-C(1)-C(6)	124.0(8)
N(2)-C(1)-C(7)	114.7(8)
C(6)-C(1)-C(7)	121.2(8)
C(1)-N(2)-C(3)	118.5(9)
N(2)-C(3)-C(4)	122.4(10)
C(3)-C(4)-C(5)	118.2(9)
C(6)-C(5)-C(4)	119.7(9)
C(5)-C(6)-C(1)	117.1(9)
N(9)-C(7)-C(1)	120.2(7)
N(9)-C(7)-C(8)	121.9(8)
C(1)-C(7)-C(8)	117.8(8)
C(7)-N(9)-N(10)	115.2(7)
C(7)-N(9)-Pt(1)	130.5(6)
N(10)-N(9)-Pt(1)	114.2(5)
C(11)-N(10)-N(9)	116.0(7)
N(10)-C(11)-C(16)	124.7(7)
N(10)-C(11)-C(12)	115.6(8)
C(16)-C(11)-C(12)	119.5(8)
C(14)-C(12)-C(13)	110.4(9)
C(14)-C(12)-C(15)	107.9(10)
C(13)-C(12)-C(15)	110.2(10)
C(14)-C(12)-C(11)	108.6(8)
C(13)-C(12)-C(11)	111.1(8)
C(15)-C(12)-C(11)	108.4(8)
C(11)-C(16)-P(17)	111.7(5)
C(18)-P(17)-C(24)	105.4(4)
C(18)-P(17)-C(16)	104.1(4)
C(24)-P(17)-C(16)	101.0(3)
C(18)-P(17)-Pt(1)	119.0(3)
C(24)-P(17)-Pt(1)	116.1(3)
C(16)-P(17)-Pt(1)	109.1(3)
C(23)-C(18)-C(19)	120.7(8)
C(23)-C(18)-P(17)	123.0(7)
C(19)-C(18)-P(17)	116.2(7)
C(20)-C(19)-C(18)	118.7(10)
C(21)-C(20)-C(19)	120.3(11)
C(22)-C(21)-C(20)	120.1(10)
C(23)-C(22)-C(21)	120.7(11)
C(22)-C(23)-C(18)	119.4(9)
C(25)-C(24)-C(29)	120.3(8)
C(25)-C(24)-P(17)	123.0(6)
C(29)-C(24)-P(17)	116.4(6)
C(24)-C(25)-C(26)	120.8(8)
C(27)-C(26)-C(25)	118.7(9)
C(26)-C(27)-C(28)	121.5(8)
C(27)-C(28)-C(29)	119.3(8)
C(24)-C(29)-C(28)	119.3(8)

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	
Pt(1)	37(1)	32(1)	37(1)	3(1)	3(1)	1(1)	C(16)	35(4)	37(4)	40(4)	8(3)	-7(3)	-1(3)
C(1)	38(4)	42(5)	41(4)	6(4)	5(3)	-2(3)	P(17)	34(1)	34(1)	35(1)	2(1)	2(1)	0(1)
N(2)	57(5)	64(6)	56(5)	-11(4)	5(4)	-7(4)	C(18)	39(4)	45(5)	38(4)	2(4)	5(3)	5(4)
C(3)	53(6)	80(9)	78(7)	-10(6)	12(5)	3(6)	C(19)	69(7)	54(6)	67(7)	9(5)	33(6)	6(5)
C(4)	55(6)	65(7)	83(8)	14(7)	15(6)	5(5)	C(20)	76(8)	88(10)	87(9)	15(7)	50(7)	5(7)
C(5)	52(5)	81(8)	50(5)	20(5)	2(4)	-13(5)	C(21)	80(8)	114(12)	61(7)	-3(7)	35(6)	17(8)
C(6)	45(5)	68(7)	39(5)	6(4)	2(4)	-10(4)	C(22)	76(8)	75(8)	62(7)	-15(6)	21(6)	17(6)
C(7)	43(4)	40(5)	42(5)	1(3)	-3(4)	-5(3)	C(23)	54(5)	58(6)	44(5)	-7(4)	3(4)	6(4)
C(8)	65(6)	95(8)	37(5)	2(6)	-6(4)	16(6)	C(24)	39(4)	35(4)	35(4)	3(3)	1(3)	0(3)
N(9)	38(3)	37(4)	42(4)	-1(3)	-2(3)	1(3)	C(25)	43(4)	38(5)	50(5)	1(4)	0(4)	2(4)
N(10)	32(3)	49(4)	50(4)	-3(4)	-2(3)	-7(3)	C(26)	49(6)	52(6)	56(6)	-1(4)	-2(4)	-12(4)
C(11)	37(4)	48(5)	42(4)	2(4)	0(3)	-1(4)	C(27)	48(5)	61(7)	53(5)	-2(5)	1(4)	-12(4)
C(12)	33(4)	62(6)	63(6)	4(5)	1(4)	0(4)	C(28)	39(5)	67(7)	64(6)	5(5)	-1(4)	3(4)
C(13)	42(5)	60(8)	155(13)	-9(8)	-27(7)	-11(5)	C(29)	37(4)	47(5)	53(5)	11(4)	-6(4)	3(4)
C(14)	55(6)	70(8)	89(8)	24(6)	-25(6)	6(5)	C(30)	68(6)	67(7)	43(5)	14(4)	6(5)	9(5)
C(15)	44(6)	126(11)	88(9)	17(8)	20(6)	4(6)	C(31)	67(6)	45(6)	66(6)	0(5)	-3(5)	14(5)

Table 6. Torsion angles (deg)

C(6)-C(1)-N(2)-C(3)	-2.9(15)	C(7)-C(1)-N(2)-C(3)	-179.7(9)
C(1)-N(2)-C(3)-C(4)	-0.1(17)	N(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.6(18)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.0(16)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-2.7(14)
N(2)-C(1)-C(6)-C(5)	4.4(14)	C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	-179.1(8)
N(2)-C(1)-C(7)-N(9)	-142.3(9)	C(6)-C(1)-C(7)-N(9)	40.9(12)
N(2)-C(1)-C(7)-C(8)	36.7(11)	C(6)-C(1)-C(7)-C(8)	-140.1(9)
C(1)-C(7)-N(9)-N(10)	173.8(7)	C(8)-C(7)-N(9)-N(10)	-5.1(12)
C(1)-C(7)-N(9)-Pt(1)	-0.9(12)	C(8)-C(7)-N(9)-Pt(1)	-179.8(7)
C(30)-Pt(1)-N(9)-C(7)	115(23)	C(31)-Pt(1)-N(9)-C(7)	61.9(8)
P(17)-Pt(1)-N(9)-C(7)	-118.1(7)	C(30)-Pt(1)-N(9)-N(10)	-60(23)
C(31)-Pt(1)-N(9)-N(10)	-112.9(6)	P(17)-Pt(1)-N(9)-N(10)	67.2(5)
C(7)-N(9)-N(10)-C(11)	114.4(9)	Pt(1)-N(9)-N(10)-C(11)	-70.0(8)
N(9)-N(10)-C(11)-C(16)	-5.0(12)	N(9)-N(10)-C(11)-C(12)	178.8(7)
N(10)-C(11)-C(12)-C(14)	119.6(9)	C(16)-C(11)-C(12)-C(14)	-56.8(11)
N(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-2.1(12)	C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-178.5(9)
N(10)-C(11)-C(12)-C(15)	-123.4(10)	C(16)-C(11)-C(12)-C(15)	60.2(11)
N(10)-C(11)-C(16)-P(17)	58.8(10)	C(12)-C(11)-C(16)-P(17)	-125.1(7)
C(11)-C(16)-P(17)-C(18)	93.8(6)	C(11)-C(16)-P(17)-C(24)	-157.0(6)
C(11)-C(16)-P(17)-Pt(1)	-34.2(6)	C(30)-Pt(1)-P(17)-C(18)	46.7(4)
C(31)-Pt(1)-P(17)-C(18)	-134(9)	N(9)-Pt(1)-P(17)-C(18)	-132.7(3)
C(30)-Pt(1)-P(17)-C(24)	-80.9(4)	C(31)-Pt(1)-P(17)-C(24)	98(9)
N(9)-Pt(1)-P(17)-C(24)	99.7(3)	C(30)-Pt(1)-P(17)-C(16)	165.9(4)
C(31)-Pt(1)-P(17)-C(16)	-15(9)	N(9)-Pt(1)-P(17)-C(16)	-13.5(3)
C(24)-P(17)-C(18)-C(23)	-32.5(8)	C(16)-P(17)-C(18)-C(23)	73.3(8)
Pt(1)-P(17)-C(18)-C(23)	-165.0(6)	C(24)-P(17)-C(18)-C(19)	149.7(7)
C(16)-P(17)-C(18)-C(19)	-104.5(8)	Pt(1)-P(17)-C(18)-C(19)	17.2(8)
C(23)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.6(16)	P(17)-C(18)-C(19)-C(20)	176.3(9)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	3.2(19)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-3(2)
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0(2)	C(21)-C(22)-C(23)-C(18)	1.1(16)
C(19)-C(18)-C(23)-C(22)	-0.5(14)	P(17)-C(18)-C(23)-C(22)	-178.2(8)
C(18)-P(17)-C(24)-C(25)	79.5(8)	C(16)-P(17)-C(24)-C(25)	-28.6(8)
Pt(1)-P(17)-C(24)-C(25)	-146.5(6)	C(18)-P(17)-C(24)-C(29)	-106.5(7)
C(16)-P(17)-C(24)-C(29)	145.4(7)	Pt(1)-P(17)-C(24)-C(29)	27.6(7)
C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	0.5(13)	P(17)-C(24)-C(25)-C(26)	174.3(7)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-1.5(14)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	2.6(15)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-2.7(16)	C(25)-C(24)-C(29)-C(28)	-0.5(13)
P(17)-C(24)-C(29)-C(28)	-174.7(7)	C(27)-C(28)-C(29)-C(24)	1.6(15)

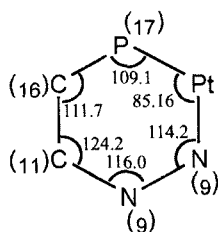


Fig. 4. Bond angles of the distorted six-membered ring, Pt-P(17)-C(16)-C(11)-N(10)-N(9).

3. 결과 및 고찰

백금 착화합물의 분자와 원자 번호 매김에 대한 입체 그림을 ORTEP으로 Fig. 1에 나타내었으며, 단위 세포 내에서의 분자 배열은 Fig. 2와 Fig. 3에 *a*-축과 *c*-축의 투영도로 나타내었다. Table 2에는 비수소 원자들의 좌표를, Table 3에는 결합길이를, Table 4에는 결합각을 나타내었다. Table 5에는 비등방성 온도 인자를, Table 6에는 torsion angle을 각각 나타내었다.

Pt-N(9)와 Pt-P(17)는 각각 결합길이가 2.137(7) Å와 2.249(2) Å으로 배위결합을 하고 있고, Pt-P(17)-C(16)-C(11)-N(10)-N(9) 찌그러진 6원자 고리를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 찌그러진 6원자 고리 내의 결합각들은 Fig. 4에 나타나 있다.

참고문헌

- 1) (a) Omae, I., *Chem. Rev.*, **79**, 287 (1979). (b) Omae, I., *Coord. Chem. Rev.*, **83**, 137 (1988).
- 2) (a) Wehman, P., Borst, L., Kamer, P. C. J. and van Leeuwen, P. W. N. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **217** (1996). (b) van Asselt, R. and Elsevier, C. J., *Organometallics*, **11**, 1999 (1992). (c) Wehman, P., Dol, G. C., Moorman, E. R., Kamer, P. C. J., van Leeuwen, P. W. N. M., Fraanje, J. and Goubitz, K., *Organometallics*, **13**, 4856 (1994).
- 3) (a) Trost, B. M. and Verhoeven, T. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3435 (1978). (b) von Matt, P. and Pfaltz, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 56 (1993). (c) Sprinz, J. and Helmchen, G., *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1769 (1993). (d) Sprinz, J., Kiefer, M., Helmchen, G., Reggelin, M., Huttner, G., Walter, O. and Zsolnai, L., *Tetrahedron Lett.*, **35**, 1523 (1994).
- 4) Sheldrick, G. M., SHELXS-86. Program for the Solution of Crystal Structures from diffraction Data, Univ. of Göttingen, Germany (1986).
- 5) Sheldrick, G. M., SHELXL-93. Program for the Refinement of Crystal Structures, Univ. of Göttingen, Germany (1993).
- 6) International Table for X-ray Crystallography, Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham (1974).