

## 비스실릴팔라듐(II) 및 백금(II)착물의 합성 및 확인

최준철 · 김용주<sup>†</sup>

### Synthesis and Characterization of Bis(silyl) Palladium and -Platinum(II) Complexes

Jun-Churl Choi and Yong-Joo Kim<sup>†</sup>

#### Abstract

Bis(silyl)palladium(II) and -platinum(II) complexes are key intermediates for the synthesis of organic silyllated compounds by the Pd or Pt-catalyzed reactions. Reactions of dialkylpalladium and -platinum complexes with diphenylsilane gave the bis(silyl)palladium and -platinum complexe in moderate to good yields. Isolated complexes were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy and elemental analyses. Some of the complexes were determined by X-ray crystallographic studies.

**Key words** : Bis(silyl)palladium, Characterization, Synthesis

#### 1. 서 론

비스실릴팔라듐착물은 팔라듐촉매를 이용한 유기실릴화합물의 합성반응이나 유기실란의 고분자화반응등에 있어서 중요한 중간체로 생각되고 있으며 또한 독특한 실릴착물의 당량반응물로서 이용되어 왔다.<sup>[1]</sup> 그러나 이 착물은 같은 전이금속그룹에 속하는 백금실릴착물에 비하여 그것에관한 합성방법 및 반응성에관한 특징들이 덜 알려져 있다.<sup>[2-6]</sup>

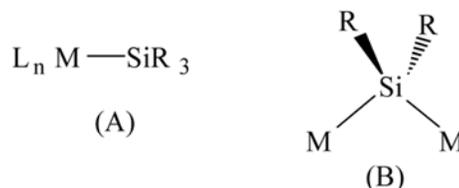
특히 팔라듐화합물의 경우에 말단그룹에 실릴그룹을 갖는 (A)형과같은 전이금속 실릴착물의 합성예가 다리걸친 (B)형에비하여 그 예가 매우 드물게 알려져있다 (Chart 1 참조).<sup>[7]</sup>

이전에 본인등은 디알킬팔라듐착물과 유기실란과의 반응으로부터 chart 1의B-형과같은 다리걸친 화합물의 합성반응에대하여 보고한바 있다.<sup>[8]</sup>

실릴그룹이 말단형으로 배워된 예는 할로게그룹이 치환된 비교적 특수한 경우에 알려져 있을 뿐이다.

본 연구에서는 킬레이트포스핀을 지지리간드로한 알

#### Chart 1



킬팔라듐화합물을 출발물질로 이용하여 새로운 팔라듐 실릴화합물을 합성하여 분석하였다. 이와 비교된 연구로 유사한 반응조건하에서 백금디알킬착물과 유기실란과의 반응으로부터 새로운 백금비스실릴화합물을 합성하여 구조분석하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 일반

본 실험에서 이용한 합성기술은 standard vacuum line Schlenk technique를 사용하였으며 모든 재료에 대한 합성은 아르곤 기체 분위기에서 실행하였다. 실험에 사용한 시약들, Aldrich와 Fisher에서 구입하여 사용하였으며 용매는 아르곤 가스 하에서 sodium/benzophenone

강릉원주대학교 화학신소재학과(Department of Chemistry, Gangneung-Wonju National University)

<sup>†</sup>Corresponding author: yjkim@kangnung.ac.kr

(Received : September 1, 2009, Accepted : September 21, 2009)

과 함께 24시간 이상 환류 시킨 후 무수의 THF와 diethyl ether, hexane, toluene 등을 사용하였다. NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  및  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) 데이터는 JEOL Lamda 300MHz 을 이용하여 분석하였다. Chemical shifts 내부기준 물질로  $\text{Me}_4\text{Si}$  및 외부기준물질로 85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 사용하였다. 출발물질로  $\text{cis-}[\text{PdR}_2(\text{dmpe})]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ )와  $\text{cis-}[\text{PtR}_2(\text{dmpe})]$ 은 문헌방법<sup>[9]</sup>에 의하여 합성하였다.

## 2.2. $[\text{Pd}(\text{SiHPh}_2)_2(\text{dmpe})]$ , 1의 합성

$\text{PdMe}_2(\text{dmpe})$  (0.841 g, 2.93 mmol)을 포함하는 슈렌크관에 toluene 16 mL 첨가한 후, 실린지를 이용하여 diphenylsilane (1.63 ml, 8.80 mmol)를 첨가하여 60°C, 50 h 동안 교반한다. 균일노란색용액이 적갈색으로 변하게 된다. 50 h 후에 용액을 적당히 날리고, n-hexane을 첨가하여 -34°C 냉장고에 보관한다. 침전된 엷은 핑크색고체를 여과하고 n-hexane (2 ml×3회) 으로 씻어준다. 건조하면 엷은 핑크색의  $[\text{Pd}(\text{SiHPh}_2)_2(\text{dmpe})]$ , **1** (1.08 g, 59% yield)이 생긴다.

IR( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 2038( $\text{SiH}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  in 300 MHz,  $\delta$ ): 7.83(d, 8 H, Ph), 7.21(m, 12H, P'), 5.69(t, 2H, SiH,  $J = 9.9$  Hz), 0.75(d, 4 H,  $J = 16$  Hz,  $\text{PCH}_2$ ), 0.54 (d, 12H,  $J = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 11.6 (m,  $\text{PCH}_2$ ), 28.2 (m,  $\text{PCH}_3$ ), 127.4, 136.6, 144.4(Ph).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (120MHz in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): -12.6(s). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_2\text{PdSi}$ : C, 57.82; H, 6.15. Found: C, 57.52; H, 6.31.

착물 **1**은  $\text{PdEt}_2(\text{dmpe})$ 와 diphenylsilane과 위와 유사한 반응조건으로부터 이 화합물을 합성할 수 있다.

한편,  $\text{PdMe}(\text{OR})(\text{dmpe})$ 을 합성한 후, diphenylsilane 과의 반응으로부터 착물 **1**을 합성하였다.  $\text{PdMe}_2(\text{dmpe})$  (1.16 g, 4.05 mmol)을 포함하는 슈렌크관에 THF 7 mL 첨가한 후, 실린지를 이용하여  $\text{HOCH}(\text{CF}_3)_2$  (0.64 ml, 6.07 mmol)를 첨가하여 실온에서 교반한다. 수소기체를 발생하면서 처음의 균일오렌지용액이 적갈색으로 변하게 된다. 2 h 후에 용액을 적당히 날리고, n-hexane을 첨가하여 -34°C 냉장고에 보관한다. 얻어진 고체,  $\text{PdMe}(\text{OR})(\text{dmpe})$  ( $\text{R} = \text{CH}(\text{CF}_3)_2$ )를 여과건조한다. 얻어진  $\text{PdMe}(\text{OR})(\text{dmpe})$  ( $\text{R} = \text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ) (2.11 g, 4.82 mmol)에 THF 7 ml을 넣고, diphenylsilane (1.50 ml, 9.64 mmol)를 첨가하여 실온에서 교반한다. 균일노란색용액이 적갈색으로 변하게 된다. 24 h 후에 용액을 적당히 날리고, n-hexane을 첨가하여 -34°C 냉장고에 보관한다. 침전된 엷은 핑크색고체를 여과하고 n-hexane (2 ml×3회) 으로 씻어준다. 건조하면 엷은 핑크색의  $[\text{Pd}(\text{SiHPh}_2)_2(\text{dmpe})]$ , **1** (2.08 g, 69%) 이 생긴다.

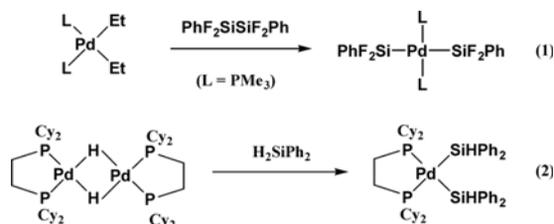


Fig. 1. Synthesis of terminal bis(silyl) Pd(II) complexes.

## 2.3. $\{\text{Pt}[\text{SiH}(\text{Ph-}p\text{-F})_2]_2(\text{dmpe})\}$ , 2의 합성

$\text{PtEt}_2(\text{dmpe})$  (0.092 g, 0.23 mmol)을 포함하는 슈렌크관에 THF 4 mL 첨가한 후, 실린지를 이용하여  $\text{H}_2\text{Si}(\text{Ph-}p\text{-F})_2$  (0.110 g, 0.50 mmol)를 첨가하여 60°C, 24 h 동안 교반한다. 균일노란색용액이 적갈색으로 변하게 된다. 24 h 후에 용액을 적당히 날리고, n-hexane을 첨가하여 -34°C 냉장고에 보관한다. 침전된 엷은 핑크색고체를 여과하고 n-hexane (2 ml×3회) 으로 씻어준다. 건조하면 엷은 핑크색의  $\{\text{Pt}[\text{SiH}(\text{Ph-}p\text{-F})_2]_2(\text{dmpe})\}$ , **2** (0.164 g, 54%) 이 생긴다.

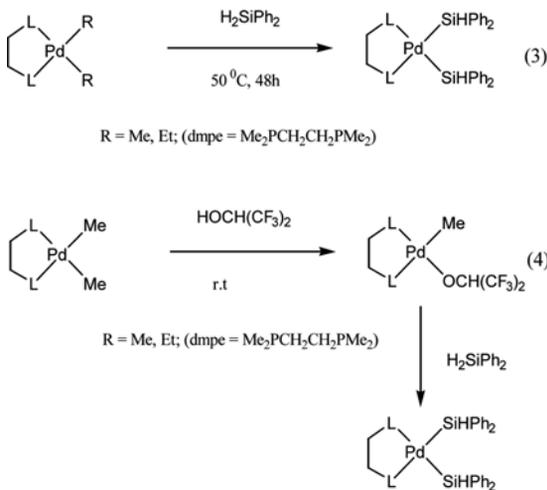
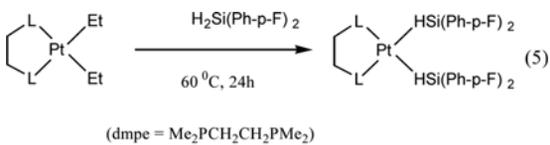
IR( $\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$ ): 2042( $\text{SiH}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  in 300 MHz,  $\delta$ ): 7.73(t, 8 H,  $J = 7.5$  Hz, 6.8 Hz, Ph), 6.81(t, 8H,  $J = 7.5$  Hz, 8.8 Hz, Ph'), 5.57(t, 2H, SiH,  $J = 13, 10$  Hz,  $J_{\text{PH}} = 73$  Hz), 0.72(d, 4 H,  $J = 16$  Hz,  $\text{PCH}_3$ ), 0.72 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (120 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 37.2 (s  $J_{\text{P-P}} = 1448$  Hz), Anal. Calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{F}_4\text{P}_2\text{PdSi}_2$ : C, 51.84; H, 4.93. Found: C, 51.62; H, 4.81.

## 2.4 X-Ray 구조결정방법

모든 X-Ray 데이터는 Mo X-Ray tube와 graphite 결정 모노크로메터 (crystal monochromator)를 갖춘 Siemens P4 diffractometer를 이용하여 측정하였고, Lorentz와 Polarization effect의 수정을 위해 empirical absorption correction(scan)을 적용하였다. 모든 계산은 SHELX-97프로그램을 사용하였다.<sup>[10]</sup>  $M_r = 695.12$ , colorless, monoclinic  $P1$ ,  $a = 10.913(4)\text{\AA}$ ,  $b = 16.45(4)\text{\AA}$ ,  $c = 9.816(3)\text{\AA}$ ,  $b = 96.462(1)\text{\AA}$ ,  $V = 16122.6(9)\text{\AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.031$ ,  $wR_2 = 0.035$ .

## 3. 결과 및 고찰

Chart 1의 A형과같은 말단에 실릴그룹을 갖는 팔라듐착물에관한 예는 매우 제한적으로 알려져 있다. 예를 들면 다음과같은 할로겐으로 안정화된 실릴화합물의

Fig. 2. Synthesis of Pd(SiHPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dmpe), 1Fig. 3. Synthesis of {Pt[SiH(Ph-*p*-F)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(dmpe), 2

예를 들 수 있다.<sup>[11]</sup>

이와같이 비교적 특수한 경우에 말단 실릴그룹이 생성된다는 것을 확인하였다. 본 연구에서는 말단에 실릴그룹을 갖는 팔라듐착물의 합성을 목표로 연구를 진행하였다. 디알킬 팔라듐착물과 diphenylsilane과의 반응으로부터 실릴그룹이 다리걸침한 이핵착물이 선택적으로 생성된다는 이전의 연구에 근거하여 다음과같이 킬레이트리간드를 포함하는 디알킬팔라듐화합물과 실란과의 반응으로부터 말단그룹에 실릴그룹을 갖는 비스실릴 팔라듐화합물을 합성하였다(식 3 참조). 그리고 Fig. 2에 식 4와같이 비스알킬착물과 산성이 강한 알코올과 반응에 의하여 알킬알콕사이드화합물을 생성한 후, 이 생성된 화합물에 diphenylsilane과 반응에 의하여 비스비교적 높은 수율로 비스실릴화합물을 합성할 수 있었다.

한편, 위와 유사한 반응으로서 디알킬 백금착물과 불소가 치환된 유기실란과의 반응으로부터 백금 비스실릴착물을 합성하였다.

합성된 화합물을 분광학적 방법으로 확인하고, Fig. 4에 얻어진 화합물에 대하여 X-선 결정구조법으로 그 구조를 확인하였다.

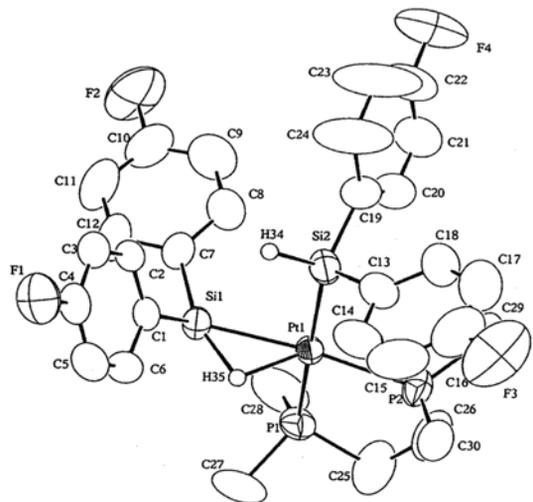


Fig. 4. ORTEP drawing of 2

Selected bond lengths (Å) and angles (°):

Pt(1)-Si(1) 2.358(2), Pt(1)-Si(2) 2.369(2), Pt(1)-P1(1) 2.304(1), Pt(1)-P2(1) 2.317(2); Si(1)-Pt(1)-Si(2) 89.78(5), P1(1)-Pt(1)-P2(2) 84.50(5).

## 4. 결 론

본 실험에서는 팔라듐 및 백금디알킬화합물을 출발 물질로 사용하고, 유기실란과의 반응으로부터 실릴그룹을 말단그룹으로 하는 새로운 팔라듐 및 백금화합물을 합성하였다. 특히 팔라듐화합물의 경우에는 유기실란과의 직접반응에 의한 반응이외의 금속알콕사이드중간체를 경유하고, 유기실란과의 반응으로부터 실온에서 비스실릴팔라듐화합물을 합성할 수 있었다. 본 연구를 통하여 얻어진 금속실릴화합물에 자주 얻어지는 다리걸침한 실릴형태가 아닌 말단실릴그룹의 팔라듐 및 백금화합물을 안정하게 합성하였다는 점에서 의의가 있다. 이러한 실릴화합물은 전이금속촉매를 이용한 유기실릴화반응의 중간체로서 또는 전구체를 이용한 연구에 도움이 되리라 생각된다.

## 참고문헌

- [1] Reviews: (a) Ojima, I. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; Patai, S.; Rappoport, Z., Eds.; Wiley: New York, 1989; Part, Chap. 25; (b) Speier, J. L. *Adv. Organomet. Chem.* 1979, 17, 407; (c) Cundy, C. S.; K. Ingston, B.M.; Lappert, M. F. *Adv. Organomet. Chem.* 1973, 11, 253; (d) *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Marciniak, B

- .Ed.; Pergam Press: Oxford, 1992.
- [2] (a) Tanabe, M., Osakada, K. *Organometallics* 2001, 20, 2118. (b) Yamada, T., Tanabe, M., Osakada, K.; Kim, Y.-J. *Organometallics* 2004, 20, 4771.
- [3] Kim, Y.-J., Choi, E.-H., Lee, S. W. *Organometallics* 2003, 22, 3316.
- [4] Lee, K.-E., Chang, X., Kim, Y.-J., Huh, H. S., Lee, S. W. *Organometallics* 2008, 27, 5566-5570
- [5] Tanabe, T., Takeda, N., Tokitoh, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 1225.
- [6] Kim, Y.-J., Park, J.-I., Lee, S.-C., Osakada, K., Tanabe, M., Choi, J.-C., Koizumi, T., Yamamoto, T. *Organometallics* 1999, 18, 1349.
- [7] Tanabe, M., Mawatari, A., Osakada, K. *Organometallics* 2007, 26, 2937.
- [8] Kim, Y.-J., Lee, S.-C., Park, J.-I., Osakada, K., Choi, J.-C., Yamamoto, T., *Organometallics* 1998, 17, 4929-4931
- [9] de Graaf, W., Boersma, J., Smeets, W. J. J., Sp, A. L., van Koten, G. *Organometallics* 1989, 8, 2907.
- [10] Sheldrick, G. M. SHELX-97, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [11] Ozawa, F., Sugawara, M., Hayashi, T. *Organometallics* 1994, 13, 3237.