

## 아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 착화합물의 합성에 관한 연구

정 평 진

단국대학교 공과대학 재료공학과  
(1991년 10월 9일 접수, 1992년 1월 6일 채택)

### The Study of Preparation of Dioxygen Bridged Palladium Complexes Having Amine Ligands

Pyung-Jin Chung

Department of Materials Engineering, College of  
Engineering and Technology, Dankook University  
(Received October 9, 1991; accepted January 6, 1992)

**요 약 :** 초과산화이온( $O_2^-$ )의 발생원으로서  $KO_2$ 를 사용하여 새로운 형태의 산소가교 팔라듐 착화합물을 합성했다. 이 방법은 구핵치환반응과 전자이동에 의한 반응으로서 원자가가 낮은 전이금속 착화합물에 산소분자를 산화적으로 부가시켜 합성한 종전의 방법과는 완전히 다르다. 초과산화이온( $O_2^-$ )에 의하여 아민을 리간드로 갖는 새로운 형태의 3종류의 산소가교 팔라듐 착화합물을 합성했다.

**Abstract:** New type dioxygen bridged complexes of palladium were prepared by using  $KO_2$  as a source of superoxide ion( $O_2^-$ ). The method is completely different from the traditional one which has adopted the oxidative addition of molecular oxygen to prepare the dioxygen complexes. This reaction proceeds via nucleophilic displacement followed by electron transfer reaction. Three new type dioxygen complexes of palladium having amine ligands were prepared and characterized by the application of the reaction of  $O_2^-$ .

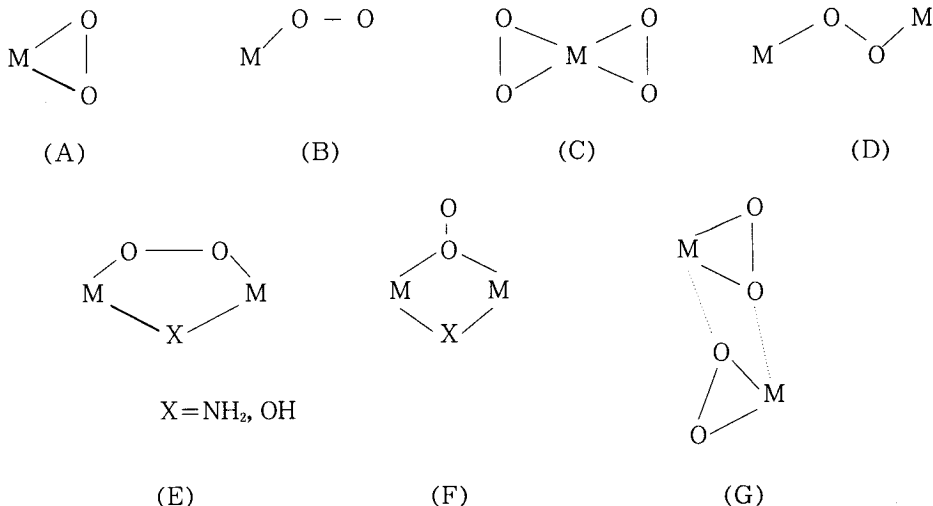
#### 1. 서 론

산소착화합물의 합성에 관한 연구는 코발트-시프염기에 산소분자가 배위한 착화합물이 "Synthetic oxygen carrier"로서 알려졌으며, 1963년 Vaska가  $Ir(O_2)(CO)(PPh_3)_2$ 의 착화합물을 합성한 이래 많은 전이금속의 착화합물이 합성되기에 이르렀다[1, 2]. 최근에는 생화학의 발달에 따라서 각종 금속-포르피린 등의 Oxygen carrier의 합성도 활발히 연구되고 있다.

먼저, 산소착화합물의 형태를 대별하면, 단핵

과 이핵의 2종류로 분류되며, 다음과 같은 구조가 대표적인 것이다.

(A)형은 원자가가 낮은 전이금속 착화합물의 대표적인 것으로서, Ir을 비롯하여 Rh, Ru, Os, Pt, Pd, Ni 등의 산소착화합물이 알려져 있다. 또한 이들은 원자가가 낮은 금속을 안정시키기 위하여 포스핀이나 이소니트릴 등의 리간드를 사용했으며, 대표적인 예로서는  $RhX(O_2)(PPh_3)_2$ ,  $Ni(O_2)(RNC)_2$  등이 알려져 있다[3-7]. 이들은 원자가가 낮은 전이금속 착화합물에 산소분자를 산화적으로 부가시켜서 합성하고 있다



[6-8]. 이들의 배위는 형식적으로 Chatt-Duncanson-Dewar 모델로서 이해되지만[9], 배위한 O-O의 결합길이는 Ir을 예로 들면 1.30 Å 으로서 거의 O<sub>2</sub><sup>-</sup>에 상당하는 것으로부터[10] 1.62 Å 으로서 O<sub>2</sub><sup>2-</sup>보다도 결합길이가 긴 것까지 존재하며[11] 전자의 상당량이 금속으로부터 리간드의 산소에 유입되어 있음을 알 수 있다.

(B)형은 대표적인 Oxygen carrier로서 철-헤모글로빈의 산소착화합물로부터 발견되는 것으로서 각종 금속의 포르피린산소착화합물은 이것에 속하며, superoxo 상태에 가깝다.

(C)형은 MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>HMPT 등의 것으로서[12], Mo, W의 과산화물이다. 대부분의 산소착화합물은 분자상태의 산소의 배위에 의하여 합성되고 있지만, 이 형태의 착화합물만은 산화물을 과산화수소로서 산화하고, 염기성의 리간드를 부가시켜 합성하는 점이 특징적이다.

(D) 및 (E), (F)형의 이핵착화합물은 코발트-시프염기나 아민착화합물에 보여지는 것으로서 peroxo 혹은 superoxo 착화합물에 가깝다. 이 형태의 착화합물은 코발트착화합물에 그 예가 많으며, (A)형에 많이 보여지는 Pd, Rh, Pt, Ir 등의 금속에서는 거의 예가 없다.

(G)형의 대표적인 착화합물은 [RhCl(O<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>로서 표시되는 로듐착화합물이 알려져 있다. 이외에 Rh<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, Rh<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>의 형태를 갖는 Cluster complex도 보고되고 있다[13].

이상의 산소착화합물은 (C)형을 별도로 하면, 모두 분자상태의 산소를 산소원으로 하고, 이것을 산화적으로 부가시켜서 목적물을 합성하고 있다. 그러나 본 연구는 O<sub>2</sub><sup>-</sup>을 산소원으로 하여 아민을 리간드로 갖는 새로운 산소가교 팔라듐 착화합물의 합성법으로서[14-17], 코발트[18], 망간[19] 이외에는 거의 보고되지 않은 팔라듐의 symmetrical peroxo type의 산소가교 이핵착화합물의 합성에 관한 연구 검토이다.

## 2. 실험방법

### 2. 1. 시약 및 기기

착화합물을 구성하는 각종 리간드의 아민류 (N, N-dimethyl-2-methylallylamine, N, N-dimethylbenzylamine, N, N-dimethyl-1-naphthylamine)는 東京化成 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용했으며, PdCl<sub>2</sub>와 NaCl은 和光純藥製품을 그대로 사용했고, KO<sub>2</sub>는 Aldrich 제품을 질소기류하에서 細粉末化하여 사용했으며, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>는 東京化成 제품을 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액으로 세척하고 CaCl<sub>2</sub>로서 건조한 후 증류하여 사용했다. 또한 CH<sub>3</sub>OH은 和光純藥 제품에 무수의 CaO를 넣고 가열환류시키고 증류한 후 사용했으며, benzene은 和光純藥 제품을 conc-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 진탕하고 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>수용액으로 세척한 후 CaCl<sub>2</sub>로서

건조하고 증류시킨 후 사용했으며, n-hexane은 和光純藥 제품을 Na금속 박편과  $C_2H_5Br$ 을 첨가한 후 증류하여 사용했다.

기기분석에 사용한 NMR은 Varian EM-360을, IR은 Perkin-Elmer 1310을, 원소분석(CHN analyzer)은 Yanaco MT-3를 그리고 용점은 Gallenkamp 4A0875를 사용하여 측정했다.

## 2. 2. 염소가교 팔라듐 착화합물(1)의 합성

[Di- $\mu$ -chloro-bis(N, N-dimethylbenzylamine-2-C, N)dipalladium(II)], 1b의 합성법

염화팔라듐 1174 mg(6.62 mmol)과 염화나트륨 775 mg(13.26 mmol)을 메탄올 60 ml에 현탁시키고 실온에서 3시간 교반했다. 3시간후 균일한 갈색반응용액을 여과하고, 여과액중에 N, N-dimethylbenzylamine 181mg(1.34 mmol)을 서서히 첨가한 후 실온에서 교반하면, 반응용액은 갈색으로부터 황색으로 변하며 황색침전물이 생성한다. 2시간후 침전물을 여과하여 황색의 조결정 1771mg을 얻었다. 더욱, 벤젠과 n-hexane의 혼합용액으로 재결정을 행하여 황색프리즘 결정 1b의 착화합물 1380mg(2.50 mmol)을 얻었다(수득율 : 76%, 분해용점 : 182-185°C).

이와같은 방법에 의하여 [Di- $\mu$ -chloro-bis(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)dipalladium(II)], 1a의 황색 결정(수득율 : 85%, 분해용점 : 128-131°C)과 [Di- $\mu$ -chloro-bis(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N)]dipalladium(II)], 1c의 황색프리즘 결정(수득율 : 45%, 분해용점 : >300°C)을 합성했다.

## 2. 3. 산소가교 팔라듐 착화합물(2)의 합성

[Di- $\mu$ -peroxo-bis(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)dipalladium(II)], 2a의 합성법

미리 질소로서 치환한 100 ml의 둥근바닥 플라스크에  $KO_2$  1443 mg(20.32 mmol)을 취한 후, 건조시킨 염화메틸렌 10ml로서 현탁시키고, -78°C에서 교반했다. 1a의 염소가교 착화합물 554 mg(1.02 mmol)을 건조시킨 염화메틸렌 20 ml로서 용해시키고 서서히 첨가한 후, 3시간 교반하면 반응용액은 황색으로부터 오렌지

색으로 변했다. 반응용액을 질소 기류 중에서 여과하여 미반응의  $KO_2$  및 반응결과 생성한 KCl을 제거했다. 여과액을 냉수중 감압하에서 제거하여 오렌지색의 조결정 491mg(0.97 mmol)을 얻었다. 더욱 벤젠과 n-hexane의 혼합용액으로 재결정을 행하여 황색 침상의 산소가교 착화합물 419mg(0.83mmol)을 얻었다(수득율 : 83%, 분해용점 : 125-126°C).

Anal. Calcd for  $C_{14}H_{32}N_2O_4Pd_2$  : C, 33.28 ; H, 6.34 ; N, 5.55 ; O, 12.68 ; Pd, 42.16. Found : C, 32.32 ; H, 6.68 ; N, 5.23.

이와 같은 방법에 의하여 1b의 염소가교 착화합물 553 mg(1.00 mmol)과  $KO_2$  758 mg(10.68 mmol)을 염화메틸렌 30ml중 질소분위기에서 24시간의 반응으로 황색 침상의 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N, N-dimethylbenzylamine-2-C, N)dipalladium(II)], 2b 391mg(0.76mmol)을 얻었다(수득율 : 76%, 분해용점 : 188-190°C).

Anal. Calcd for  $C_{18}H_{24}N_2O_2Pd_2$  : C, 42.12 ; H, 6.8 ; N, 5.46 ; O, 6.24 ; Pd, 41.50. Found : C, 42.43 ; H, 5.07 ; N, 5.19.

또한 이와같은 방법에 의하여 1c의 염소가교 착화합물 314mg(0.50 mmol)과  $KO_2$  767mg(10.80 mmol)을 염화메틸렌 70ml 중, 질소분위기에서 24시간의 반응으로 황색분말의 [Di- $\mu$ -peroxo-bis(N, N-dimethyl-1-naphthylamine-8-C, N)dipalladium(II)], 2c 206mg(0.35 mmol)을 얻었다(수득율 : 70%, 분해용점 : >195°C).

Anal. Calcd for  $C_{24}H_{24}N_2O_2Pd_2$  : C, 49.25 ; H, 4.10 ; N, 4.79 ; O, 5.47 ; Pd, 36.39. Found : C, 49.84 ; H, 4.49 ; N, 4.45.

## 2. 4. 산소가교 팔라듐 착화합물(2)과 염산(2N-HCl)과의 반응에 의한 염소가교 팔라듐 착화합물(1)의 생성

[Di- $\mu$ -peroxo-bis(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethylaminopropyl)dipalladium(II)], 2a 227mg(0.45 mmol)을 벤젠 30ml에 용해시키고, 2N-HCl 5ml와 실온에서 30분 교반하면 반응용액은 갈색으로부터 황색으로 변했다. 온수중 벤젠 및 2N-HCl을 감압제거하여 황색의 조결정 242mg(0.45 mol)을 얻었다. 더욱 벤젠과 n-hexane의 혼합용액으로 재결정을 행하여

황색분말의 [Di- $\mu$ -chloro-bis(2-methoxy-2-methyl-3-N, N-dimethyl aminopropyl)dipalladium (II)], 1a 201mg(0.37 mmol)을 얻었다(수득율; 82%, 분해용점: 127-130°C).

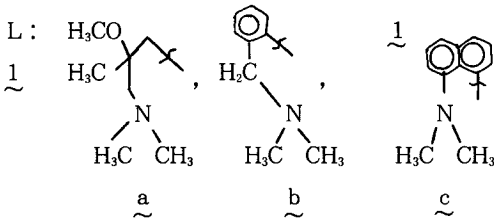
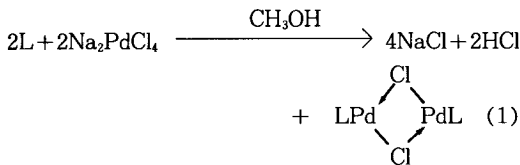
Anal. Calcd for  $C_{14}H_{32}N_2O_2Cl_2Pd_2$ : C, 30.89; H, 5.88; N, 5.15; O, 5.88; Cl, 13.06; Pd, 39.13. Found: C, 31.44; H, 6.13; N, 5.06.

이와 같은 방법에 의하여 2c의 산소가교 착화합물 287mg(0.49 mmol)으로부터 1c의 염소가교 착화합물 281mg(0.45 mmol)을 얻었다(수득율; 94%, 분해용점: >300°C).

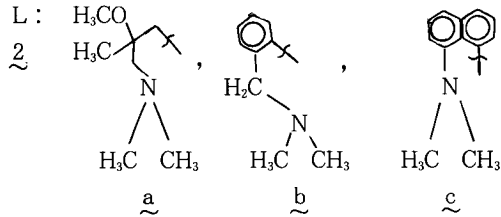
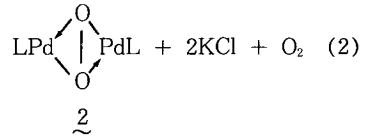
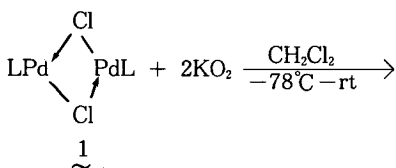
Anal. Calcd for  $C_{24}H_{24}N_2Cl_2Pd_2$ : C, 46.17; H, 3.85; N, 4.49; Cl, 11.38; Pd, 34.11. Found: C, 46.45; H, 4.01; N, 4.58.

### 3. 결과 및 고찰

출발물질로서 사용되는 3종류의 아민이 배워된 염소가교 팔라듐 착화합물은 Cope와 그의 공동연구자들에 의한 합성방법으로 합성했다[20-21].



1의 아민을 리간드로 갖는 염소가교 팔라듐 착화합물과 Potassium superoxide( $KO_2$ )를 염화메틸렌 용매 중에서 반응시켜 대응하는 산소가교 팔라듐 착화합물 2를 높은 수득율로서 합성했다.



상기의 방법에 의하여 합성한 산소 착화합물 2는 실온에서 안정하며, 건조 질소 분위기에서는 장시간의 보존이 가능하다. 산소 착화합물 2의 수득율 및 기기분석 결과를 Table 1에서 표시한다. 또한 1 및 2의 NMR스펙트럼을 비교한 것이 Fig. 1, 2 및 3이다. 이들의 NMR 스펙트럼은 다음과 같이 생각된다. Fig. 1의 경우, 1.15ppm(singlet, 3H,  $-CH_3$ ), 1.95ppm(quartet, 2H,  $-CH_2-$ ), 2.52ppm(doublet, 2H,  $-CH_2-$ ), 2.60ppm(singlet, 3H,  $CH_3-\dot{N}-CH_3$ ), 2.85ppm(singlet, 3H,  $CH_3-\dot{N}-CH_3$ ), 3.25ppm(singlet, 3H,  $-OCH_3$ )이며, Fig. 2의 경우는 2.64ppm(singlet, 6H,  $CH_3-\dot{N}-CH_3$ ), 3.73ppm(singlet, 2H,  $-CH_2-$ ), 6.70-7.20ppm(multiplet, 4H, aromatic)이다. 그리고 Fig. 3의 경우는 3.26ppm(singlet, 6H,  $CH_3-\dot{N}-CH_3$ ), 6.90-7.70ppm(multiplet, 6H, aromatic)이다.

여기서 아는 바와 같이 산소가교 팔라듐 착화합물 2에서는, 아민 리간드의 프로톤이 염소가교 팔라듐 착화합물 1에 비하여 높은 자장(high magnetic field) 쪽으로 이동하고 있음이 확인되지만, 그의 형태는 꼭 같다. 이것으로부터 (2)식의 반응에서 리간드에는 전혀 변화가 없음을 알 수 있다.

더욱, 산소가교 팔라듐 착화합물 2를 염산(2N-HCl)으로 처리한 결과, 착화합물 2는 과산화수소( $H_2O_2$ )를 발생하면서 그것에 대응하는 염소가교 착화합물 1로 변환되었다. 이때 발생하는 과산화수소는 요오드적정(Iodometry)에 의하여 정성적으로 확인하였다.

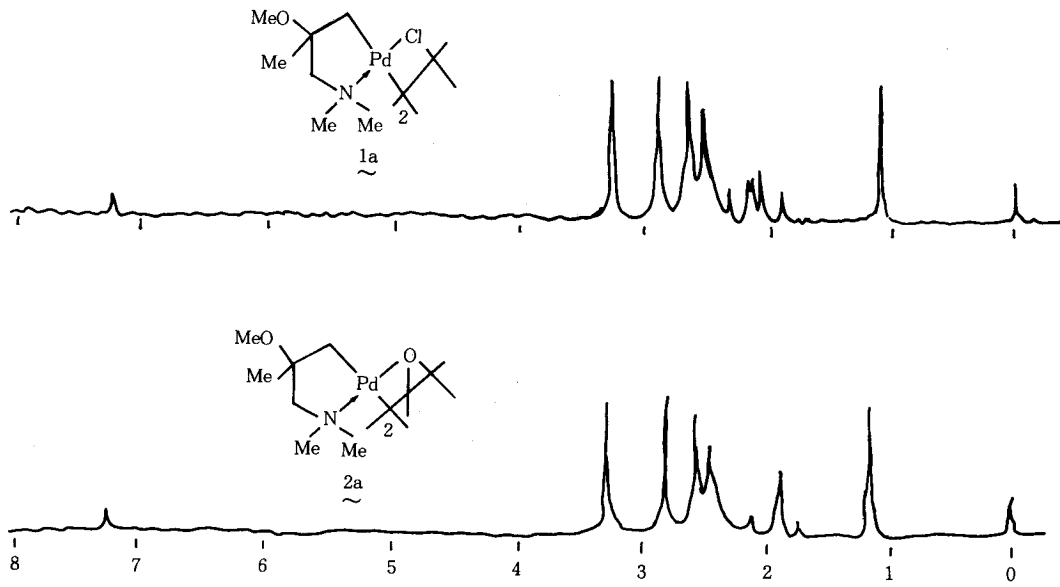


Fig. 1. Proton nmr spectrum of **1a** and **2a**(in  $\text{CDCl}_3$ -TMS).

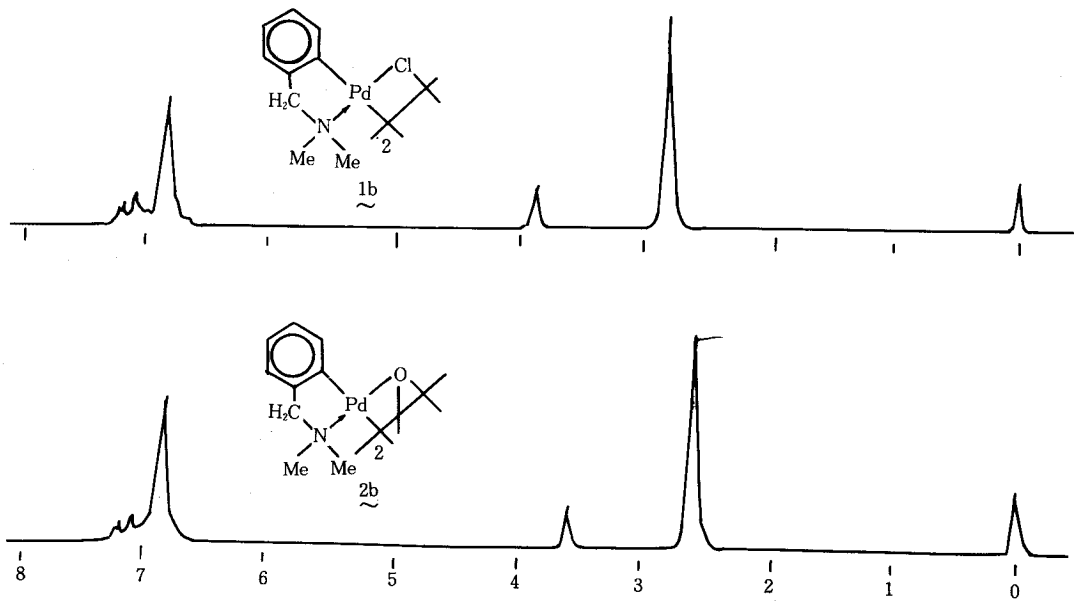


Fig. 2. Proton nmr spectrum of **1b** and **2b**(in  $\text{CDCl}_3$ -TMS).

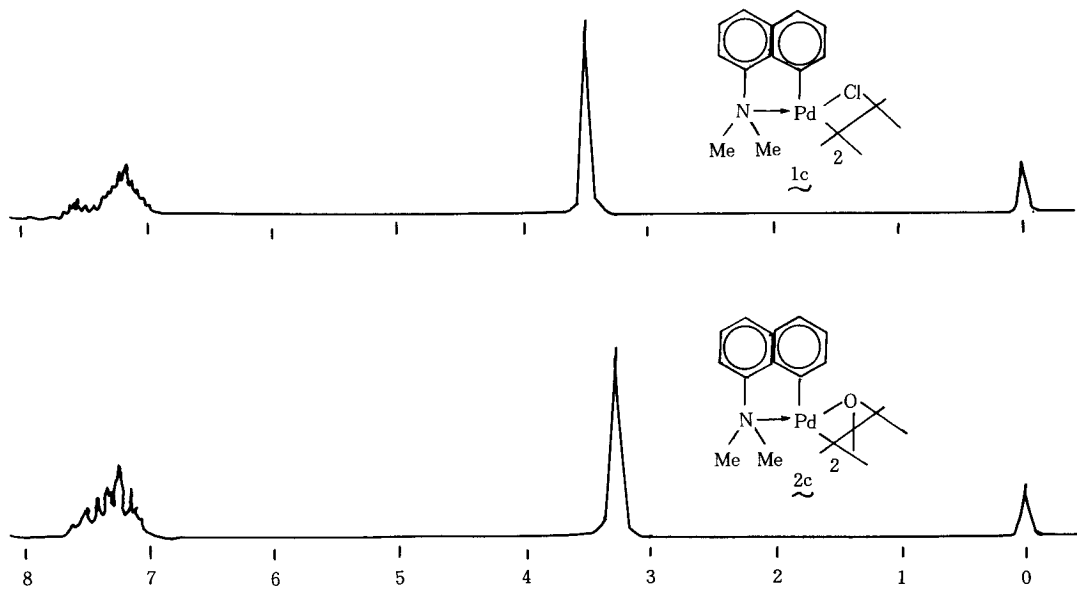
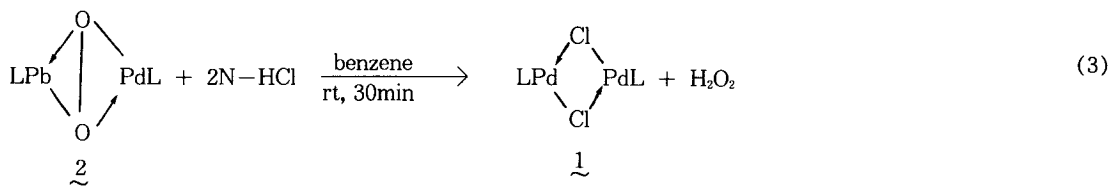


Fig. 3. Proton nmr spectrum of  $\underline{1c}$  and  $\underline{2c}$ (in  $CDCl_3$ -TMS).

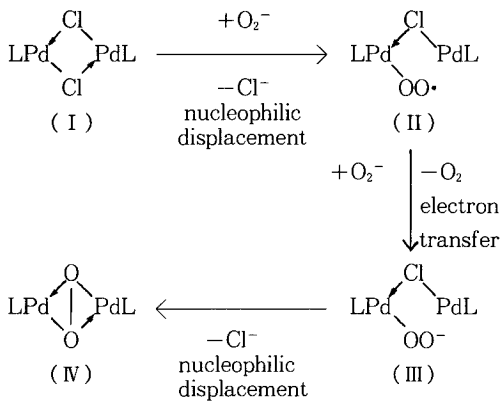
Table. 1 Dioxygen Bridged Palladium(II) Complexes Having Amine Ligands

Substrate	Product	Yield (%)	Color	dec. temp. (°C)	NMR( $\delta$ ) in $CDCl_3$	CHN (%) Calcd(Found)	Molecular Weight Calcd(found)
$\underline{1a}$	$\underline{2a}$	83	yellow needle	125-126	1.15(s, 3H, -CH <sub>3</sub> ) 1.95(q, 2H, -CH <sub>2</sub> -) 2.52(d, 2H, -CH <sub>2</sub> -) 2.60(s, 3H, CH <sub>3</sub> -N-CH <sub>3</sub> ) 2.85(s, 3H, CH <sub>3</sub> -N-CH <sub>3</sub> ) 3.25(s, 3H, -OCH <sub>3</sub> )	C:33.28(32.22) H:6.34(6.68) N:5.55(5.23)	504.8 (510)
$\underline{1b}$	$\underline{2b}$	76	yellow needle	188-190	2.64(s, 6H, CH <sub>3</sub> -N-CH <sub>3</sub> ) 3.73(s, 2H, -CH <sub>2</sub> -) 6.70-7.20(m, 4H, aromatic)	C:42.12(42.43) H:4.68(5.07) N:5.46(5.19)	512.8 (520)
$\underline{1c}$	$\underline{2c}$	70	yellow power	>195	3.26(s, 6H, CH <sub>3</sub> -N-CH <sub>3</sub> ) 6.90-7.70(m, 6H, aromatic)	C:49.25(49.84) H:4.10(4.49) N:4.79(4.45)	584.8 (580)



산소가교 팔라듐 착화합물 2의 Beilstein test 및 원소분석에서, 염소가 전혀 검출되지 않는 것으로부터 착화합물 2는 아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 착화합물이라고 결론했다. 또한, Table 1에서 보는 바와 같이 벤젠의 응고점 강하법으로 측정된 분자량은 어느 것이나 계산치와 좋은 일치를 보였다.

염소가교 착화합물 1과  $KO_2$ 와의 반응은,  $O_2^-$ 의 기본적인 성질로서 알려져 있는 구핵적인 음이온교환과[22-24] 전자이동의[25] 2가지의 반응경로를 거쳐 진행하리라고 생각된다.



$O_2^-$ 이 이핵착화합물(I)의 중심금속원자를 공격함으로써 구핵치환반응이 일어나 (II)로 된다. (II)와 과잉의  $O_2^-$ 과의 사이에 전자이동이 일어나 (III)과 산소를 생성하며, 산소는 계외로 방출된다. (III)의 peroxy말단에서 중심금속을 공격하여 재차 구핵치환반응에 의하여 산소착화합물(IV)가 생성한다.

#### 4. 결 론

현재 많은 전이금속의 산소착화합물이 합성되었지만 지금까지 합성된 산소착화합물은 원자가가 낮은 전이금속 착화합물에 산소분자를 산화적으로 부가시켜 합성하고 있다.

그러나 본 연구는 결과 및 고찰에서 보는 바와 같이 중전의 합성방법과는 달리 출발 물질로서 아민을 리간드로 갖는 염소가교 팔라듐 착화합물을 사용하였으며, 산소원으로서 초과산화이온( $O_2^-$ )를 사용하여 구핵치환과 전자이동에 의한

음이온 교환방법으로 새로운 형태의 아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 착화합물을 합성했다.

아민을 리간드로 갖는 산소가교 팔라듐 착화합물은 벤젠의 응고점 강하법에 의한 분자량 측정치로부터 이핵착화합물이며, 또한 2N-HCl과의 반응으로부터 배위되어 있는 산소가 peroxo( $O_2^{2-}$ )임이 밝혀졌다.

#### 감사의 말

본 연구는 한국학술진흥재단의 지원을 받아 이루어진 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국학술진흥재단에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

1. L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 175(1976).
2. G. Henrici-Olivé and S. Olivé, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 29(1974).
3. J. T. Mague and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A*, 1736(1966).
4. K. R. Laing and W. R. Ropper, *Chem. Commun.*, 1556(1968).
5. B. W. Graham, K. R. Laing, C. J. O' Connor and W. R. Ropper, *Chem. Commun.*, 1272(1970).
6. B. E. Carit, K. R. Grundy and W. R. Ropper, *Chem. Commun.*, 127(1971).
7. G. Wilke, H. Schatt and P. Heimbach, *Angew. Chem.*, **79**, 62(1967).
8. S. Otsuka, A. Nakamura and Tatsuno, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6994(1969); *Inorg. Chem.*, **11**, 2058(1972).
9. (a) J. Chatt and L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 2939(1953). (b) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18c, 79(1951).
10. S. J. Laplace and J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2581(1965).
11. J. A. McGinney, N. C. Payne and J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6031(1969).
12. H. Mimoun, I. Sere de Roch and L. Sajus,

- Tetrahedron*, **26**, 37(1970).
13. M. J. Bennett and P. B. Donaldson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 3307(1971).
  14. H. Suzuki, K. Mizutani, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 748 (1979).
  15. P. J. Chung, H. Suzuki, Y. Moro-Oka and T. Ikawa, *Chemistry Letters(Jpn)*, 63 (1980).
  16. 정평진, *대한화학회지*, **28**, 135(1984).
  17. 정평진, *대한화학회지*, **30**, 516(1986).
  18. M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio and A. Ripamonti, *J. Chem. Soc.*, (A), 1069 (1970).
  19. T. Matsushita, T. Yarino, I. Masuda, T. Shono and K. Shinra, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1712(1973).
  20. A. C. Cope, J. M. Kliegman and E. C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 287 (1967).
  21. A. C. Cope and E. C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 909(1968).
  22. J. San Fillippo Jr., C. I. Chern and J. S. Valentine, *J. Org. Chem.*, **40**, 1678(1975).
  23. R. A. Johnson and E. G. Nidy, *J. Org. Chem.*, **40**, 1681(1975).
  24. E. J. Corey, K. C. Nicolaou, M. Shibasaki, Y. Machida and C. S. Shiner, *Tetrahedron Letters*, 3183(1975); *Chem. Commun.*, 658(1975).
  25. R. Poupko and I. Rosenthal, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1722(1973).