

이리듐(I) 착물과 아크릴로니트릴의 반응 및 이리듐(I)- 아크릴로니트릴 착물에 의한 아크릴로니트릴의 중합반응

金相夏 · 陳宗植†

서강대학교 이공대학 화학과

(1983. 4. 21 접수)

Reactions of Iridium(I) Complexes with Acrylonitrile and Polymerization of Acrylonitrile with Iridium(I) -Acrylonitrile Complex

Sang Ha Kim and Chong Shik Chin†

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121, Korea

(Received April 21, 1983)

요 약. 이리듐(I)-아크릴로니트릴 착물 $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ ($\text{AN} = \text{CH}_2 = \text{CHCN}$, $\text{Ph}_3\text{P} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$)와 $[\text{Ir}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$ 는 각각 Cl^- 과 반응하여 $\text{IrCl}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 를 생성하며 $[\text{Ir}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$ 는 AN이 과량으로 존재하지 않는 용액에서 AN을 해리시키고 $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 가 된다. 한편 $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 는 Cl^- 과 반응하여 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 를 생성한다. $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 에 의한 AN 중합반응은 아래와 같이 진행되는 것으로 제시되었다. 즉 이리듐(알켄일)(수소)형 착물, $[(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(-\text{CH}=\text{CHCN})(\text{H})(\text{CH}_2=\text{CHCN})]\text{ClO}_4$ 을 거쳐 이리듐(알킬)(알켄일)형 착물이 형성된 다음 이리듐과 탄소 결합 사이에 AN이 계속적으로 삽입된 다음 환원성제거반응에 의해서 AN의 중합체가 생성된다.

ABSTRACT. It has been found that both of the iridium(I) complexes, $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ ($\text{AN} = \text{CH}_2\text{CHCN}$, $\text{Ph}_3\text{P} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$) and $[\text{Ir}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$, react with Cl^- to give $\text{IrCl}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$, and $[\text{Ir}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$ dissociates AN to yield $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ in the absence of excess AN added, and $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ reacts with Cl^- to produce $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$. It is suggested that the catalytic polymerization of AN with $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ proceeds through the formation of $[(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(-\text{CH}=\text{CHCN})(\text{H})(\text{CH}_2=\text{CHCN})]\text{ClO}_4$ followed by the formation of iridium(alkyl)(alkenyl) type complex which undergoes a reductive elimination to produce the polymer of acrylonitrile.

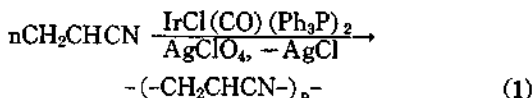
1. 서 론

전이금속착물에 의한 아크릴로니트릴(AN)의 중합반응은 Orgel¹ 등에 의해서 처음 발표된 이래 계속 연구되고 있으며, 그 메카니즘도 다양하게 보고되고 있다²⁻⁴. Orgel¹ 등은 여러 전이금속(Cr, Mo, W 등)-카르보닐 화합물이 AN 중합반응에 촉매적 역할을 함을 발견하였고, 두 분

자의 AN이 배위되어 있는 $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{AN})_2$ 의 생성단계가 AN 중합반응의 초기단계일 것으로 보고하였다. Tkatchenko² 등은 $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{AN})_2]^+$ 를 촉매로 하여 AN 중합반응이 일어나며 이 촉매반응은 라디칼 메카니즘으로 진행된다고 보고하였다. 또한 Hariharan³ 등은 퍼옥소이인산-코발트(II) ($\text{P}_2\text{O}_8^{4-}-\text{Co II}$)계에 의하여 AN의 중합반응이 일어나며 이 중합반응도 라디칼 메카

니즘으로 진행된다고 하였다. 그러나 여기서는 AN이 코발트에 배위되는 과정을 거쳐서 AN의 중합반응이 일어나는 것은 아니다. 한편 Yamamoto⁴ 등은 알킬-철(II) 착물($\text{FeR}_2(\text{bipy})$; $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{bipy}=2,2'\text{-bipyridyl}$)에 의한 AN 중합반응의 반응속도측정 실험을 통하여 다음의 메카니즘을 제시하였다. 즉 알킬-철(II) 착물에 AN이 배위되는 과정과 배위된 AN이 알킬-철 결합에 삽입되는 과정이 반복적으로 일어나며, 마지막 단계에서는 이웃하는 또 하나의 알킬기로 부터 수소를 받아 AN 중합체와 알켄을 형성한다. 여기서 제시된 반응경로는 금속-알킬 착물의 생성, 알켄의 배위, 금속-알킬 결합에 알켄의 삽입, 그리고 금속-알킬의 베타수소 이동반응 등이 모두 포함된 전형적인 배위 중합반응 메카니즘이다.

최근 본 연구실은 이리듐(I) 착물, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (1) ($\text{Ph}_3\text{P}=(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$)은 AN 용액에서 AgClO_4 와 반응하여 $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (2)와 $[\text{Ir}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$ (3)을 생성하며, 착물 2와 3을 포함하는 AN 용액은 AN의 중합체를 생성시킨다는 사실을 발표하였고 (식 (1))⁵ 이와 관련된 반응들을 조사하여 AN 중합반응의 실제 촉매종은 착물 2임을 발표한 바 있다⁶. 이 반응(식 (1))은



Tkatchenko² 등이나 Hariharan³ 등의 연구와 같이 라디칼에 의한 AN 중합반응도 아니고 Yamamoto⁴ 등의 연구와 같이 금속-알킬 화합물에 의한 AN 중합반응도 아닌 것으로 밝혀졌다^{5,6}. 또한 일반적인 유기 중합메카니즘인 음이온성 중합반응도 아닌 것으로 확인되었다⁶.

본 연구보고에서는 이리듐착물 1, 2, 3 등 AN의 중합반응에 관련되는 금속착물 및 AN 그리고 ClO_4^- 사이의 반응들을 살펴보고, 이어서 촉매 2에 의한 AN 중합반응의 메카니즘을 제시하고자 한다.

2. 실험

(1) 시약 및 금속착물. $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals), AgClO_4 (Ventron Chemicals), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ (M and T Chemicals), NaCl (Adrich) 및 일반적인 용매인 CH_3OH , 헥산 등은 구입한 그대로 사용했으며 AN (Adrich)은 사용전에 증류하여 사용하였다. $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ ⁷ 및 $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (4)⁸ 그리고 $[\text{Ir}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$ ⁶는 문헌방법에 의해 합성, 사용하였다.

(2) 실험장치 및 측정기기. 모든 금속착물은 표준 Schlenk형 실험장치 및 유리기구를 사용하여 취급되었으며, 모든 반응은 표준 진공장치를 사용하여 질소하에서 진행시켰다.

적외선 스펙트럼은 고체시료를 KBr 원판으로 만들거나 Nujol과 섞어서 염화나트륨 용기를 사용하여 Beckman model 1890 분광기로 측정하였으며, 수소 핵자기공명 스펙트럼은 Varian model EM 360A 분광기를 사용하여 측정하였다.

(3) $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 와 $[\text{Ir}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$ 의 혼합물과 NaCl 의 반응.

$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 0.2g (0.26mmol)을 10ml의 AN에 가하고 저어주었다. 즉시 생성되는 베이지색의 $\text{IrCl}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (5) 서스펜션에 AgClO_4 (0.054g, 0.26mmol)을 가하고 1시간 동안 저어준 다음 흰색의 AgCl 침전을 걸러내었다. 이렇게하여 얻은 노란색 용액 ($\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 및 $[\text{Ir}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$ 를 포함하는 용액이며 AN의 중합반응에 촉매적 활성을 갖는 용액^{5,6})에 5ml의 NaCl 포화수용액을 가하고 저어주면서 약 두시간 동안 반응시켰다. 생성된 베이지색 침전을 걸러서 적외선 스펙트럼을 측정해 본 결과 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ ⁹임이 확인되었다. 수득량은 0.14g이었다.

(4) $[\text{Ir}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$ 의 AN 해리 반응. $[\text{Ir}(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2]\text{ClO}_4$ (0.175g)을 CHCl_3 (10ml)에 녹혀 8시간 동안 저어준 다음 헥산 (25ml)을 가하여 침전시킨 다음 얻은 노란 고체의 적외선 스펙트럼을 측정해 본 결과 $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 임이 확인되었다. 수득량

은 0.150g 이었다.

(5) $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 와 NaCl 의 반응.

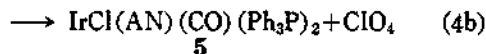
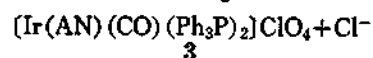
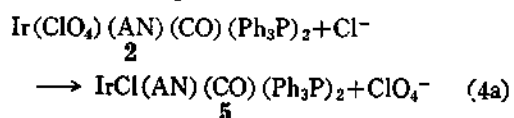
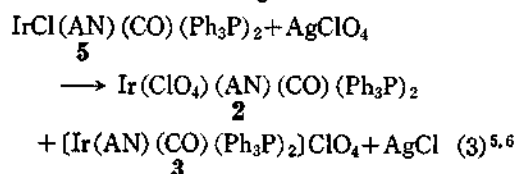
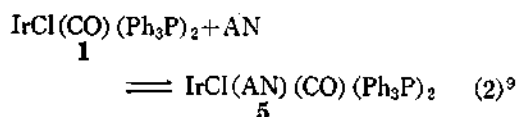
$\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 0.175g 을 10ml 의 벤젠에 녹인 다음 5ml 의 NaCl 포화수용액을 가하고 이 혼합물을 상온에서 빠른 속도로 두시간 저어 준 다음 벤젠용액을 수용액으로부터 분리하였다. 25ml 의 핵산을 벤젠용액에 가하여 노란색 침전을 얻은 다음 걸러내어 적외선 스펙트럼을 측정해 본 결과 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 임이 확인되었다. 수득량은 0.135g 이었다.

(6) $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 에 의한 촉매적 AN 중합반응의 중간생성물 확인을 위하여 실시된 실험. 실험(3)과 같은 방법으로 0.1g 의 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (0.13mmol), 0.027g 의 AgClO_4 (0.13mmol) 및 5ml 의 AN 을 사용하여 AN 중합반응에 촉매적 활성이 있는 용액을 얻은 다음 일정시간(45시간) 동안 상온, 질소하에서 AN 의 중합반응을 진행시켰다. 생성된 AN 중합체는 AN 에 녹지 않으므로 걸러서 제거하고 거른 액의 수소 핵자기공명 스펙트럼을 측정하였다.

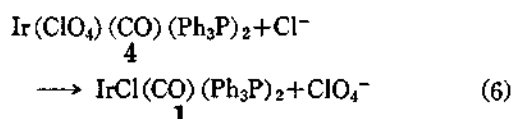
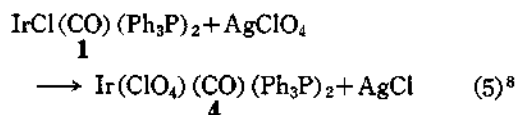
3. 결과 및 고찰

(1) 이리듐화물과 아크릴로니트릴의 반응.

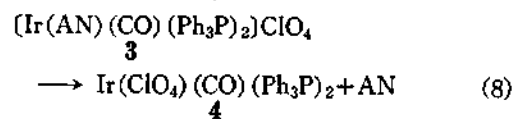
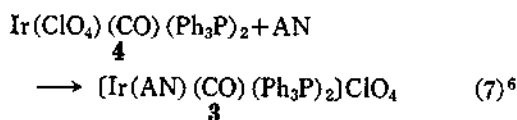
식(2)⁹ 및 식(3)⁵은 이미 알려진 반응들이다. 그러나 착물 2 및 3 으로부터 착물 5 가 얻어지는 방법은 아직 알려져 있지 않다. 본 연구의 결과(실험(3))에 의하면 착물 2 와 3 은 Cl^- 과 반응하여 착물 5 를 생성한다(식(4) 참조).



반응식(5)는 이미 알려진 사실이다⁸. 그러나 착물 4 으로부터 착물 1 이 얻어지는 방법은 아직 알려져 있지 않다. 본 연구의 결과(실험(5))에 의하면 착물 4 는 Cl^- 과 반응하여 착물 1 을 형성한다(식(6) 참조).



식(7)은 이미 본 연구실에 의해서 발표된 바 있다⁶. (즉 착물 4 는 AN 과 반응하여 착물 2 를 생성하지 않고 착물 3 만 생성시킨다.) 그러나 반응식(7)의 역반응은 알려져 있지 않다. 본 연구의 결과(실험(4) 참조)에 의하면 식(7)의 역반응(식(8))은 상온에서 쉽게 일어난다.



본 연구에서 새로 얻어지는 실험결과는 (4-a), (4-b), (6) 및 (8)로 표현된다.

(2) $\text{Ir}(\text{ClO}_4)(\text{AN})(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 에 의한 아크릴로니트릴의 중합반응 메커니즘. Fig. 1 은 중합반응의 촉매적 활성이 있는 용액의 수소핵자기공명 스펙트럼이다. 7.5ppm(TMS 를 기준으로 하여) 부근의 다중선은 이리듐에 배위되어 있는 트리페닐포스핀의 페닐기에 의한 시그널이며, 6ppm 부근의 시그널들은 배위되지 않은 아크릴로니트릴의 ABC 패턴이다. 3.5ppm 과 2.0ppm 부근의 다중선들은 각각 이리듐에 배위되어 있는 아크릴로니트릴의 유도체(들)에 의한 것으로 추측된다(반응식(3)에 의해서 얻어지는 착물 2 와 3 을 포함하는 AN 용액은 만들어진 직후에는 3.5ppm 및 2.0ppm 의 시그널들을

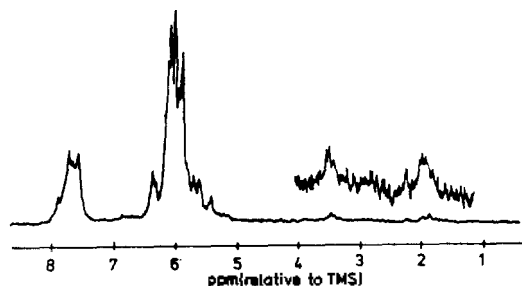
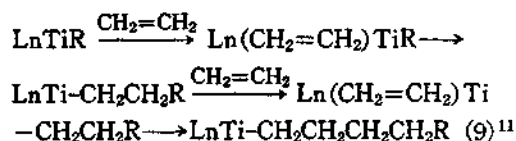


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of the catalytically active solution for polymerization of acrylonitrile, measured immediately after the removal of the insoluble polyacrylonitrile (see Experimental).

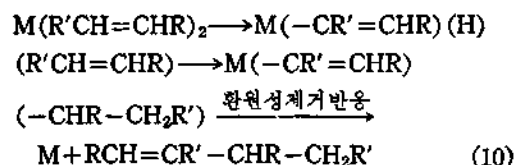
보여주지 않는다. 즉 7.5ppm 및 6.5ppm 부근의 시그널들만 보여준다). 그림 1의 스펙트럼을 자세히 설명하기전에 먼저 착물 2에 의한 AN 중합반응에 관한 가능한 메카니즘을 살펴보기로 한다.

일반적으로 AN의 중합반응은 자유라디칼 메카니즘 또는 음이온성 메카니즘으로 진행된다고 알려져 있다¹⁰. 자유라디칼 스카벤저를 이용한 실험결과로부터 촉매 2에 의한 AN의 중합반응은 자유라디칼에 의한 반응이 아닌 것으로 이미 보고 되었다⁵. 또한 트리페닐포스핀 및 CO를 과량으로 사용한 실험결과로부터 촉매 2에 의한 AN의 중합반응은 음이온성 메카니즘으로도 진행되지 않는다고 보고되었다⁶. 따라서 촉매 2에 의한 AN 중합반응은 배위중합반응 메카니즘으로 진행될 것으로 추측된다. 촉매 2는 한 분자의 AN과 반응하여 두개의 AN이 배위되어 있는 [Ir(AN)₂(CO)(Ph₃P)₂]ClO₄(6)을 거쳐 AN 중합반응을 개시하는 것으로 이미 제시되어 있으나⁶, 자세한 반응메카니즘은 제시된 바 없다. 배위중합반응의 대표적인 예로는 Ziegler-Natta 촉매에 의한 알켄의 중합반응을 들 수 있다. 즉 금속-수소화합물 또는 금속-알킬화합물이 개시체가 되어 알켄의 배위 및 배위된 알켄이 금속-R(R=수소 또는 알킬기)에 연속적으로 삽입되는 과정을 거쳐서 알켄의 중합반응이 일어난다(식 (9))¹¹. 그러나 촉매 2에 의한 AN의 중합반응을 일으키기 위해서는 어떤 종류의 알킬기 또는 수소(H₂) 또는 양성자성(protic) 용매

도 필요하지 않다^{5,6}. 금속에 배워된

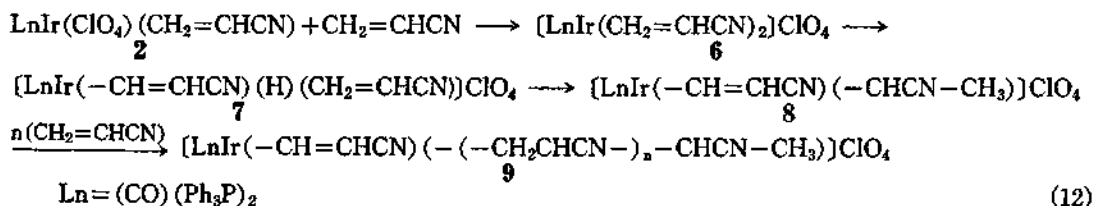
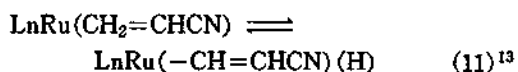


수소(또는 배워되지 않고 용액중에 녹아있는 수소분자) 또는 금속에 배워된 알킬기(또는 금속에 배워되지 않고 용액중에 존재하는 알킬기)를 포함하지 않는 촉매체가 알켄의 중합반응을 일으키기 위해서는 금속-알켄일(metal-alkenyl) 착물의 형성과정이 있어야 할 것이다. 비양자성(aprotic)용매에서 금속착물에 의한 알켄 중합반응이 금속-알켄일착물의 형성과정을 거쳐 일어난다는 사실은 이미 발표된 바 있다(식(10))¹².



즉 두개의 알켄이 배워되어 있는 M(R'CH=CHR)₂는 한개의 알켄, 수소 및 알켄일기를 배워하고 있는 M(-CR'=CHR)(H)(RCH=CHR')를 거쳐 하나의 알켄으로부터 다른 알켄으로 수소를 이동시키고 알킬기와 알켄일기를 배워하고 있는 착물 M(-CR'=CHR)(-CHR-CH₂R')을 형성한다. 이 착물은 환원성 제거반응을 일으켜 RCH=CR'-CHR-CH₂R'을 생성한다. 환원성 제거반응을 일으키기 전에 M-알킬기 또는 M-알켄일기의 결합에 알켄을 계속적으로 삽입시키면(식(9) 참조) 금속-알킬기 또는 금속-알켄일기의 사슬 길이는 길어질 것이다. 착물 2에 의한 AN 중합반응은 착물 6을 거쳐서 일어나는 것으로 제시되고 있으므로⁶ 착물 6은 식(10)의 초기물질 M(R'CH=CHR)₂과 비교되는 물질이 된다. 따라서 착물 6은 AN의 중합반응을 일으키기 위해서 배워된 하나의 AN으로부터 배워된 다른 AN에게 수소를 전달하는 과정으로 이리듐-수소 단위를 갖는 중간체를 거치는 것으로 추측된다(식(10)의 첫 단계 참조). 알려진 바에 의하면 배워된 AN은 식(11)과 같이 금

속-(수소)(알켄일)형의 화합물(LnRu(-CH=CHCN)(H))을 형성한다¹³. 이상에서 고찰하여



착물 8 은 대신 [LnIr(-CH=CHCN)(-CH₂-CH₂CN)]ClO₄ 또는 착물 9 대신에 [LnIr(-CH=CHCN)(-(-CHCNCH₂-)_n-CHCN-CH₃ClO₄ 및 [LnIr(-(-CHCNCH₂-)_n-CH=CHCN)(-CHCNCH₃)]ClO₄가 생성될 것인지는 구별하기 어려울 것 같다. 다만 착물 8 이 형성되는 단계에서 이리듐(-알켄일)(-알킬)형의 착물(식(10)에서 M(-CR'=CHR)(-CHR-CH₂R')형의 착물)이 생성될 것이며 착물 9 이 형성되는 단계에서는 계속해서 AN 이 삽입되어 사슬을 길게 할 것으로 보여진다. 착물 9 의 환원성 제거반응에서 얻어지는 AN 중합체는 같은 CHCN=CH(-CH₂CHCN-)_n-CHCN-CH₃이 될 것이다.

마지막으로 Fig. 1의 스펙트럼을 살펴본다. 위에서 기술한 바와 같이 이리듐에 배위된 AN의 시그널들은 AN 용액내에서 측정된 스펙트럼에서 보이지 않는다. 그 이유는 용액중에 있는 과량의 AN과 배위되어 있는 AN 사이에 빠른 상호교환이 있을 가능성이 있다. 따라서 Fig. 1의 3.5ppm 및 2.0ppm의 시그널들은 착물 2, 6 및 7이 가지고 있는 배위된 AN에 의한 것은 아니다. 3.5ppm 및 2.0ppm에 나타나는 시그널들은 착물 7, 8 및 9에 배위되어 있는 여러종류의 AN 유도체들에 의한 것으로 보여진다. Fig. 1의 7.5ppm 부근의 시그널들은 촉매적 순환과정에 무관한 착물 3에 의한 시그널 및 착물 2 및 6 등에 의한 시그널을 모두 포함한 것이라는 점을 밝혀둔다.

본 연구에 재정적인 도움을 준 한국과학재단

본 식(9) 및 (10) 그리고 (11)을 참고하고, Fig. 1의 스펙트럼을 설명하기 위해서 착물 2에 의한 AN 중합반응의 메카니즘으로 식(12)를 제시한다.

에 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. A. G. Massay and L. E. Orgel, *J. Polymer Sci.*, **62**, S128 (1962).
2. D. Ballivet, C. Billard and I. Tkatchenko, *J. Organomet. Chem.*, **124**, C9 (1977).
3. S. S. Hariharan and M. Maruthamuthu, *Makromol. Chem.*, **180**, 2513 (1979).
4. T. Yamamoto, A. Yamamoto and S. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1111 (1972).
5. S. H. Park and C. S. Chin, *J. Korean Chem. Soc.*, **25**, 57(1981).
6. J. C. Woo, S. H. Kim and C. S. Chin, *J. Polymer Sci.*, **20**, 1947 (1982).
7. K. Vrize, J. P. Collman, C. T. Tears, Jr. and M. Kubota, *Inorg. Synthesis*, **11**, 101 (1968).
8. J. Peone, Jr. and L. Vaska, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **83**, 497 (1971).
9. L. Vaska, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 335 (1968).
10. G. Odian, "Principles of Polymerization," 2nd Ed., P. 181, Wiley-Interscience, 1981.
11. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 4th Ed., P. 1283, Wiley-Interscience, 1981.
12. M. M. T. Khan and A. E. Martell, "Homogeneous Catalysis by Metal Complexes," Vol. II, P. 155, Academic Press, 1974.
13. S. J. Bryan, P. G. Huggett, K. Wade, J. A. Daniels and J. R. Jennings, *Coordination Chemistry Review*, **44**, 170 (1982).