

몇가지 d^8 전이금속-디포스핀 착물 (MCl_2PP)의 합성과 촉매적 응용 ($M=Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}$; $PP=diphosphines$)

朴裕哲* · 金慶采 · 趙靈濟†

경북대학교 자연과학대학 화학과

†(주)제철화학 중앙연구소

(1992. 3. 20 접수)

Synthesis and Catalytic Application of Several d^2 Transition Metal Diphosphine Complexes, MCl_2PP ($M=Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}$; $PP=diphosphines$)

Yu-Chul Park*, Kyung-Chae Kim, and Young-Jae Cho†

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

†Central Research Institute, Korea Steel Chemical CO. LTD., Sungham 462-120, Korea

(Received March 20, 1992)

요 약. 디포스핀을 포함한 몇가지 d^8 전이금속착물(MCl_2PP)은 출발물질 K_nMCl_n 을 사용하여 합성하였다. 중심금속(M)은 Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III)이며, 디포스핀(PP)은 bis(diphenylphosphino)methane(dppm), bis(diphenylphosphino)ethane(dppe), bis(diphenylphosphino)propane(dppp) 및 bis(diphenylphosphino)ethylene(dppety)이었다. 착물의 조성이나 특성은 원소분석과 ^1H-NMR , $^{31}P-NMR$ 및 UV-Visible 스펙트럼을 이용하여 확인하였다. 이들 착물의 촉매적 활성은 3(2H)-furanone 및 cyclic carbonate 생성반응에 대하여 각각 조사하였다. 2-methyl-3-butyn-2-ol로부터 생성물 3(2H)-furanone을 얻는 반응 (1)에서 Ni(II)-, Pd(II)-diphosphine 착물은 좋은 촉매적 효과를 나타내었다. 그러나 이들 diphosphine 착물들은 cyclic carbonate 생성반응 (2)에 대해 촉매제로서의 활성을 거의 나타내지 않았다.

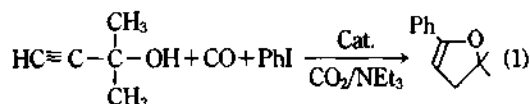
ABSTRACT. The d^8 -transition metal complexes containing diphosphine, MCl_2PP were prepared by using K_nMCl_n as starting materials, wherein M were Ni(II), Pd(II), Pt(II) and Au(III) and PP were bis(diphenylphosphino)methane(dppm), bis(diphenylphosphino)ethane(dppe), bis(diphenylphosphino)propane(dppp) and bis(diphenylphosphino)ethylene(dppety). The complexes were characterized by the spectral property (^1H-NMR , $^{31}P-NMR$ and UV-Visible spectra) together with elemental analysis. The complexes were tested for the catalytic activity on the formation reactions of 3(2H)-furanone and cyclic carbonate. The only Ni(II)- and Pd(II)-diphosphine complexes displayed a good catalytic effects in the production of 3(2H)-furanone from 2-methyl-3-butyn-2-ol [reaction (1)]. But all the diphosphine complexes as catalyst were almost inactive towards cyclic carbonate production [reaction (2)].

서 론

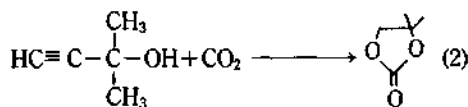
monophosphine이나 diphosphine(PP)은 σ -donor 및 π -acceptor로서 양쪽 성질을 모두 가진 리간드이며 Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III)와 같은 d 전자를 많이 가진 금속과 안정한 사각평면 착물을 형성한다^{1,2}. 이들 착물은 사각평면 구조의 대표적인 화합

물이며 전자구조적 특성 연구의 모델 화합물로서, 그리고 올레핀의 산화반응³, 수소화반응⁴, 탄화수소의 고리화반응⁵ 등에서 촉매제로 널리 이용되고 있다. 이러한 연구 분야에 이용되고 있는 diphosphine 착물 중에 MCl_2PP 착물은 각 금속이온의 무수염 화물(MCl_2)이나^{6,7} cyclooctadiene(COD) 착물(MCl_2

COD)을^{8,9} diphosphine(PP)과 반응시켜서 합성하여 왔으며, 최근에는 MCl_2 COD 합성에서 출발물질로 사용한 K_2MCl_4 와 diphosphine 리간드, bis(diphenylphosphino)methane(dppm)을 직접 반응시켜서 $PdCl_2dppm$ 과 $PtCl_2dppm$ 을 합성한 바 있다¹⁰. 그런데 이러한 합성과정에서 이들 두 착물 이외에 다른 MCl_2PP 착물에는 잘 알려져 있지 않다. 촉매제로서의 특성도 Pt(II)-diphosphine을 촉매제로 한 1-octene의 산화반응 이외에 MCl_2PP 형의 착물을 촉매제로 한 연구결과는 별로 없다³. 촉매반응의 생성물 중에 항종양제로서의 중요한 생리적 활성을 나타내는 3(2H)-furanone 생성은 최근에 많이 연구되는 반응이다¹¹. 그러나 이 반응에 사용한 촉매제는 대부분 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 와 같은 monophosphine 착물이며, diphosphine 착물을 촉매제로 하는 연구결과는 거의 없다. monophosphine 착물을 촉매제로 할 때 2-methyl-3-butyn-2-ol로부터 3(2H)-furanone의 생성반응은 식 (1)과 같다¹¹.



그러나 반응 (1)에서 CO를 가하지 않으면 3(2H)-furanone의 생성 대신에 반응 (2)에서 처럼 lactone이 생성된다¹².



본 연구에서는 금속이온 Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III)을 포함한 K_2MCl_4 혹은 $KMCl_4$ 착물을 출발물질로 하여 사각평면 구조인 몇가지 diphosphine 착물을 합성하였고, UV-Visible 스펙트럼과 ¹H 및 ³¹P-NMR 스펙트럼을 이용하여 이들 착물의 분광학적 특성을 확인하였다. 반응 (1)과 (2)에 대한 diphosphine 착물의 촉매적 효과를 측정하여 이미 알려진 monophosphine 착물의 촉매적 활성과 비교하였다. 또한 착물의 촉매적 활성을 diphosphine의 킬레이트 고리의 크기와 금속이온의 성질에 따라 고찰하였다. 이외에도 기체의 압력, 촉매반응의 시간에 따라서 반응 (1)과 (2)의 생성물질의 수득률을 관찰하였다.

실 험

시약 및 착물합성. diphosphine 착물 합성에 사용한 각 금속화합물은 K_2PtCl_4 , K_2PdCl_4 , $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $KAuCl_4$ 이었고, diphosphine 리간드로는 bis(diphenylphosphino)methane(dppm), bis(diphenylphosphine)ethane(dppe), bis(diphenylphosphino)propane(dppp) 및 bis(diphenylphosphino)ethylene(dppety)을 그리고 monophosphine으로는 PPh_3 을 사용하였다. Pd(II)와 Pt(II)-diphosphine 착물, $PdCl_2dppe$, $PdCl_2dppp$, $PtCl_2dppe$, $PtCl_2dppp$ 는 $PdCl_2dppp$ 과 $PtCl_2dppm$ 착물을 얻을 때¹⁰와 거의 유사한 방법으로 합성하였다. 즉 K_2MCl_4 (M=Pd, Pt) 0.72 mmol을 뜨거운 물 1 ml와 진한 염산 0.5 ml에 녹인 후 같은 양량의 diphosphine(0.72 mmol)을 첨가하여 diphosphine 리간드 종류에 따라 30~60분 가량 교반하고 2시간 동안 다시 reflux 시켰다. 합성한 착물은 모두 공기중에 안정하였고 Pt(II) 착물은 흰색, Pd(II)은 옅은 노란색을 나타내었다. 각 착물의 원소분석치와 수득률은 다음과 같다.

$PtCl_2dppm$ yield 93%

Calcd. for $C_{25}H_{22}P_2Cl_2Pt$: C, 46.16; H, 3.42; Pt, 30.00

Found: C, 46.16; H, 3.52; Pt, 30.42

$PtCl_2dppe$ yield 92%

Calcd. for $C_{26}H_{24}P_2Cl_2Pt$: C, 47.06; H, 3.65

Found: C, 46.16; H, 3.66

$PtCl_2dppp$ yield 96%

Calcd. for $C_{27}H_{26}P_2Cl_2Pt$: C, 47.86; H, 3.87

Found: C, 47.36; H, 3.87

$PtCl_2dppety$ yield 91%

Calcd. for $C_{26}H_{22}P_2Cl_2Pt$: C, 47.20; H, 3.35

Found: C, 46.83; H, 3.33

$PdCl_2dppm$ yield 92%

Calcd. for $C_{25}H_{22}P_2Cl_2Pd$: C, 53.45; H, 3.96

Found: C, 53.26; H, 3.97

$PdCl_2dppe$ yield 93%

Calcd. for $C_{26}H_{24}P_2Cl_2Pd$: C, 54.24; H, 4.20

Found: C, 53.47; H, 4.34

$PdCl_2dppp$ yield 96%

Calcd. for $C_{27}H_{26}P_2Cl_2Pd$: C, 54.99; H, 4.44

Found : C, 54.50; H, 4.41

PdCl₂dppety yield 92%

Calcd. for C₂₆H₂₂P₂Cl₂Pd : C, 54.45; H, 3.83

Found : C, 53.91; H, 3.71

NiCl₂dppm과 NiCl₂dppe도 Pd나 Pt 착물과 비슷한 방법으로 합성하였으나 얻어진 백색 침전물을 세척할 때 얼음물 대신 무수에탄올을 사용하였고 dichloromethane으로 재결정하였다.

NiCl₂dppm yield 91%

Calcd. for C₂₅H₂₂P₂Cl₂Ni : C, 58.42; H, 4.31

Found : C, 58.10; H, 4.21

NiCl₂dpe yield 89%

Calcd. for C₂₆H₂₄P₂Cl₂Ni : C, 59.14; H, 4.58

Found : C, 59.54; H, 4.61

Au(III)-diphosphine의 합성과정은 먼저 0.85 mmol KAuCl₄·H₂O의 에탄올 용액에 0.88 mmol diphosphine을 녹인 20 ml 메탄올용액을 천천히 가하였다. 이때 연노란색의 용액을 5분간 환류시킨 후 70% HClO₄ 2 ml를 가하여 60분 동안 다시 환류시킨 다음 냉각시켜 백색의 침전물을 얻을 수 있었다. 이 침전물을 1-propanol, 얼음물, ether의 순서로 씻고 12시간 진공상태에서 건조하여 사용하였다.

[AuCl₂dppm]ClO₄ yield 45%

Calcd. for C₂₅H₂₂O₄Cl₃P₂Au : C, 39.90; H, 2.92

Found : C, 39.10; H, 2.81

[AuCl₂dpe]ClO₄ yield 42%

Calcd. for C₂₆H₂₄O₄Cl₃P₂Au : C, 40.72; H, 3.13

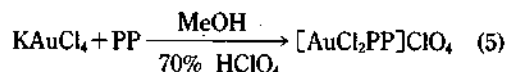
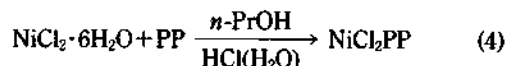
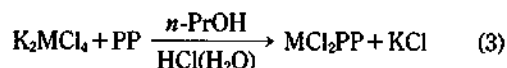
Found : C, 39.9; H, 3.08

착물의 촉매적 활성. 착물의 촉매적 기능은 2-methyl-3-butyl-2-이로부터 3(2H)-furanone과 cyclic carbonate가 각각 생성되는 반응 (1)과 (2)에 대하여 조사하였다. 반응용기는 50 ml stainless steel autoclave(Parr제)를 사용하였다. 3(2H)-furanone의 합성은 반응 (1)에 나타난 것처럼 촉매제로서 합성한 착물과 substrate를 다른 반응물질과 함께 autoclave에 채운 다음 aspirator로 공기를 제거한 후 CO와 CO₂를 일정한 압력으로 조절한 뒤 100°C 에서 12시간 반응시켰다. TLC로써 생성물질을 분리할 때 전개제는 acetone/chloroform을 사용하였고, 수득물은 gas chromatography(FID detector, 50m HP-FAP capillary column, oven temperature 150~200°C)

로 측정하였다. 이외에 생성물의 확인에는 mass 스펙트럼과 ¹H-NMR 스펙트럼을 이용하였다.

결과 및 고찰

착물의 합성 및 분광학적 성질. Pd(0, +1)이나 Pt(0, +1)과 같은 낮은 산화상태의 각 diphosphine 착물의 합성에서 출발물질인 MCl₂PP 착물은 반응 (3), (4) 및 (5)에 따라 합성할 수 있었다.

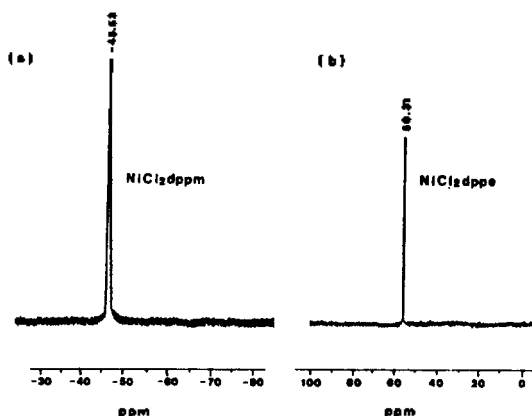


MCl₂PP 착물은 거의 대부분 MCl₂^{6,7} 혹은 MCl₂COD^{8,9} (COD=cyclooctadiene)와 diphosphine을 반응시켜서 합성하였으나, PdCl₂dppm, PtCl₂dppm 착물은 반응 (3)에 의해서도 합성된 바 있다¹⁰. MCl₂PP 착물의 합성에서 반응 (3)을 이용할 때 다른 방법에 비하여 높은 수득률(90% 이상)의 생성물을 얻을 수 있었다. 그러나 [AuCl₂PP]⁺ 착이온은 반응 (3)에 따라 합성이 되지 않았으며 이 방법으로 얻어진 백색 침전물의 원소분석치의 결과는 [AuCl₂PP]⁺와 Cl₃-AuPPAuCl₃의 두 화합물이 혼합된 것처럼 나타났다. 그러나 반응 (5)에 따라 반응 (3)의 HCl과 n-PrOH 대신에 HClO₄와 MeOH을 각각 사용하여 합성한 Au(III)-diphosphine 착물의 원소분석 결과는 [AuCl₂PP]ClO₄와 일치하였다. 반응 (3)~(5)에 따라 합성된 각 착물의 원소분석 결과는 계산치와 잘 일치하였고, 이들 착물의 ¹H-NMR의 특성은 Table 1과 같다. diphosphine 착물에서 phosphine 리간드의 킬레이트 고리의 크기에 따라 ¹H-NMR 스펙트럼의 특성 차이는 거의 나타나지 않았다.

Table 1의 ¹H-NMR에서 착물에 포함된 alkylene과 phenyl기의 띠는 각각 3.5~4.4 ppm과 7.5~8.0 ppm에서 그 특성을 나타내었고, methylene 띠의 금속이온의 영향은 Pt, Pd, Au 순서로 high field 쪽으로 이동하였다. 이 결과는 금속이온 반경(Pt²⁺ =

Table 1. ^1H -NMR spectroscopic features of metal-diphosphine complexes

| Complex | Solvent | Methylene (ppm) | | Phenyl ring (ppm) | |
|--|---|--------------------|--------|-------------------|----------------|
| | | -CH ₂ - | | <i>o</i> -H | <i>m, p</i> -H |
| PtCl ₂ dppm | CDCl ₃ | t 4.4 | | m 7.95 | m 7.5 |
| PtCl ₂ dppe | CDCl ₃ + DMSO- <i>d</i> ₆ | t 3.5 | q 3.8 | m 7.91 | m 7.55 |
| PtCl ₂ dppp | CDCl ₃ + DMSO- <i>d</i> ₆ | q 3.7 | t 3.9 | m 7.8 | m 7.45 |
| PtCl ₂ dppen | CDCl ₃ | q 3.5 | m 3.7 | m 7.7 | m 7.4 |
| PtCl ₂ chirapos | CDCl ₃ + DMSO- <i>d</i> ₆ | m 3.6 | m 3.8 | m 7.6 | m 7.4 |
| PtCl ₂ dppety | CDCl ₃ + DMSO- <i>d</i> ₆ | d 3.6 | | m 7.45 | m 7.35 |
| PtCl ₂ dmpe | CDCl ₃ | t 3.6 | | | |
| PdCl ₂ dppm | CDCl ₃ | t 4.2 | | m 7.85 | m 7.5 |
| PdCl ₂ dppe | CDCl ₃ | t 3.45 | q 3.6 | m 7.9 | m 7.55 |
| PdCl ₂ dppp | CDCl ₃ + DMSO- <i>d</i> ₆ | m 3.6 | t 4.0 | m 7.8 | m 7.45 |
| PdCl ₂ dppb | CDCl ₃ + DMSO- <i>d</i> ₆ | m 3.5 | t 4.0 | m 7.7 | m 7.45 |
| [AuCl ₂ dppm]ClO ₄ | CDCl ₃ | t 3.6 | | m 7.65 | m 7.5 |
| [AuCl ₂ dppe]ClO ₄ | CDCl ₃ | t 3.6 | q 3.7 | m 7.7 | m 7.5 |
| [AuCl ₂ dppp]ClO ₄ | CDCl ₃ + DMSO- <i>d</i> ₆ | t 3.5 | m 3.75 | m 7.7 | m 7.45 |

Fig. 1. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra (121.5 MHz) of NiCl₂dppm (a) and NiCl₂dppe (b).

74 pm, Pd²⁺ = 78 pm)과 금속이온의 산화수(Pt = 2⁺, Au = 3⁺)의 차이에 의해 나타날 수 있는 금속과 diphosphine간의 *d-d* π-back bonding의 차이로 설명할 수 있다. 이에 비하여 주어진 금속이온에서 diphosphine의 종류에 따라 alkylene의 chemical shift는 별다른 영향을 발견할 수 없었다. 이에 따라 착물의 특성에 대한 킬레이트 고리의 경향을 비교하기 위하여 NiCl₂dppm과 NiCl₂dppe 두 착물에서 ^{31}P -NMR 스펙트럼을 측정하였다(Fig. 1). Fig. 1에서 나타난 것처럼 NiCl₂dppm과 NiCl₂dppe 착물에서 측정된 ^{31}P -NMR의 chemical shift는 각각 -45.5 ppm과

Table 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopic features^a of diphosphine complexes

| Complex | Solvent | ^{31}P shift, (ppm) |
|--|---------------------------------------|------------------------------|
| PtCl ₂ dppety | CH ₂ Cl ₂ | s 8.13, d 22.7, d 22.7 |
| NiCl ₂ dppm | CH ₂ Cl ₂ | s -45.5 |
| NiCl ₂ dppe | CH ₂ Cl ₂ | s 58.3 |
| [AuCl ₂ dppm]ClO ₄ | CH ₂ Cl ₂ + HCl | s 33.7 |

^aat 121.5 MHz, external lock, chemical shift are in ppm relative to external 80% H₃PO₄ + D₂O.

58.3 ppm으로 대단히 큰 차이를 나타내었다. 즉 ^{31}P -NMR 스펙트럼은 diphosphine 착물의 특성에 대한 킬레이트 고리의 영향을 비교하는데 좋은 수단이 된다는 것을 알 수 있다. π 결합성 케도합수를 가지는 리간드와 *d*⁸ 전이금속 사이에 형성된 사각평면 착물은 3개의 *d-d* 전이($^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}, \rightarrow ^1B_{1g}, \rightarrow ^1E_g$)와 3개의 charge transfer 전이($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}, \rightarrow ^1A_{1u}, \rightarrow ^1E_u$) 스펙트럼을 가진다. 그러나 Table 2에 나타낸 바와 같이 이들 착물의 전자전이 스펙트럼은 diphosphine의 phenyl기의 흡수영역과 중첩되어 이에 대한 자세한 고찰은 할 수 없었다. Ni(II) 착물에서 477.5 nm와 460 nm의 흡수띠는 *d-d* 전이에 의한 것으로 생각할 수 있으나, Pd(II)와 Pt(II) 착물에서는 흡광계수로 보아 *d-d* 전이보다는 금속이온의 *d-p* 전이일 것으로 생각된다.

Table 3. Central metal effect of catalyst on the production of 3(2H)-furanone

| Complex | Solvent | Time(hr) | Yield |
|--|--------------------|----------|-------|
| PdCl ₂ dppm | CH ₃ CN | 1 | 94 |
| | | 2 | 89 |
| | | 8 | 86 |
| PtCl ₂ dppm | CH ₃ Cn | 2 | trace |
| | | 8 | 12 |
| NiCl ₂ dppm | CH ₃ CN | 2 | 2 |
| | | 8 | 67 |
| [AuCl ₃ dppe]ClO ₄ | CH ₃ CN | 2 | trace |
| | | 8 | 8 |

Experimental conditions: Alcohol 10 mmol, PhI 10 mmol, CO 10 atm, CO₂ 10 atm, Complex 0.2 mmol, Et₃N 15 mmol, Solvent 10 ml, at 100°C.

착물의 촉매적 활성

3(2)-furanone의 합성. 3(2)-furanone 합성에서 착물의 촉매적 효과는 착물에 포함된 금속의 성질, diphosphine의 킬레이트 고리의 크기에 따라 조사하였다. 금속의 특성에 따른 촉매반응 (1)의 결과는 diphosphine이 dppm일 때 서로 비교하였다(Table 3). 이 결과 착물의 촉매적 활성은 Au(III)<Pt(II)<Ni(II)<Pd(II) 순서로 증가하였다. 이러한 순서는 styrene 산화반응에서의 결과와 일치한다¹³. Table 3을 보면 Pt(II)이나 Au(III) 이온을 포함한 금속착물은 촉매제로서의 이용가치가 거의 없으나 Ni(II)이나 Pd(II) 이온 착물은 그 이용가치가 대단히 높다는 것을 알 수 있다. 반응 (1)에서 Pd(II)-diphosphine 착물이 촉매제일 때 3(2H)-furanone의 수득률(Table 3, 약 89%)과 Pd(II)-monophosphine 착물에서의 수득률(약 75%)을¹¹ 비교하면 monophosphine 착물에 비하여 diphosphine 착물을 좀 더 우수한 촉매제로 생각할 수 있다.

촉매제의 활성에 대한 diphosphine 착물의 킬레이트고리 크기의 영향은 가장 활성이 큰 Pd(II)-diphosphine 착물에서 비교하였다(Table 4). Table 4를 보면 PdCl₂dppm과 PdCl₂dppp 등 3가지 촉매제에서 생성물의 수득률은 거의 비슷하나 촉매반응 속도는 dppm(4원고리), dppe(5원고리), dppp(6원고리) 순서로 감소하였다. 이것은 diamine 착물에서¹⁴와 마찬가지로 diphosphine의 탄소의 수가 증가함에 따라 substrate가 배위할 때 착물의 입체적 장애가 나타

Table 4. Ligand effect of catalyst on the production of 3(2H)-furanone

| Complex | Solvent | Time(hr) | Yield |
|--|--------------------|----------|-------|
| PdCl ₂ dppm | CH ₃ CN | 0.5 | 78 |
| | | 1 | 94 |
| | | 1.5 | 89 |
| | | 2 | 89 |
| | | 8 | 86 |
| PdCl ₂ dppe | CH ₃ Cn | 2 | 84 |
| | | 8 | 89 |
| | | 12 | 86 |
| PdCl ₂ dppp | CH ₃ CN | 2 | 54 |
| | | 8 | 86 |
| | | 8 | 86 |
| PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ | CH ₃ CN | 2 | 78 |
| | | 8 | 84 |

Experimental conditions are same as in Table 3.

Table 5. Base and solvent effect of catalyst on the production of 3(2H)-furanone

| Complex | Solvent | Base | Time(hr) | Yield(%) |
|------------------------|--------------------|--------------------------------|----------|----------|
| PdCl ₂ dppm | Et ₃ N | | 2 | 69 |
| PdCl ₂ dppm | CH ₃ CN | Et ₃ N | 2 | 89 |
| PdCl ₂ dppm | DCM | Et ₃ N | 2 | 86 |
| | | | 8 | 64 |
| PdCl ₂ dppm | CH ₃ Cn | K ₂ CO ₃ | 2 | 83 |
| | | | 8 | 95 |

Experimental conditions are same as in Table 3.

나는 일반적 경향과 일치한다¹⁴. Inoue 등¹²은 반응 (1)에서 3(2H)-furanone이 생성되기 전에 중간과정에서 CH≡C-C-(CH₃)₂OH의 탈 양성자화된 화학종 CH≡C-C-(CH₃)₂O⁻의 생성을 가정한 바 있다. PdCl₂dppm 착물을 촉매제로 한 본 실험에서도 Et₃N이나 K₂CO₃ 등 염기성 물질을 첨가할 때 수득률이 증가되었으므로 HC≡C-C-(CH₃)₂O⁻ 이온의 형성을 가정할 수 있었다. 그러나 substrate가 결합하는 촉매제의 배위자리에 염기성 물질도 결합할 수 있다. 이에 따라 염기성 물질의 양이 너무 많으면 독촉매제의 효과를 나타내므로 수득률은 오히려 감소되었다(Table 5). gas chromatogram에서 substratehk 3(2H)-furanone의 분리시간은 각각 12.2 min과 48.8 min이었다(Fig. 2). 48.8 min에서 나타난 3(2H)-furanone은 mass 스펙트럼(m/e=188에서 M⁺)

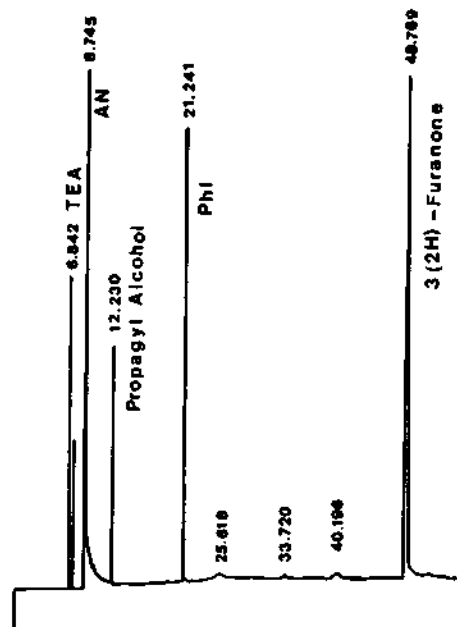


Fig. 2. Typical GC chromatogram for 3(2H)-furanone catalyzed by transition metal complexes.

과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(1.38 ppm, 5.88 ppm, 7.47 ppm, 7.75 ppm)으로 확인하였다(Fig. 3).

α -methylene cyclic carbonate 합성. 반응 (2)에서는 α -methylene cyclic carbonate가 주생성물이지만 Table 6에 수록된 생성물의 수득률을 볼 때, diphosphine 착물은 금속 종류에 관계없이 반응 (2)의 촉매제로서 활용가치는 거의 없다. 그러나 반응 (1)과 마찬가지로 diphosphine 착물[PtCl₂dppm]은 monophosphine 착물[PtCl₂(PPh)₃]에 비하여 상대적으로 우수한 촉매적 기능을 나타내었다. 또한 cyclic carbonate 수득률에 대하여 착물에 포함된 금속 이온의 성질이나 diphosphine의 탄소원자 수의 상대적 영향도 3(2H)-furanone 생성반응에서의 결과와 거의 비슷하였다. Table 6에서 보면 착물의 금속이온이 Pd(II)이온일 때 cyclic carbonate의 수득률이 dppm > dppe > dpp 순서로 감소하였다. 이 결과는 3(2H)-furanone 생성반응에서처럼 diphosphine의 탄소수가 증가할수록 substrate의 배위가 쉽지 않다는 것을 의미한다. cyclic carbonate 생성에 대한 촉매제의 금속 성질의 영향은 3(2H)-furanone 생성 반응에서와 마찬가지로 diphosphine 종류에 관계없

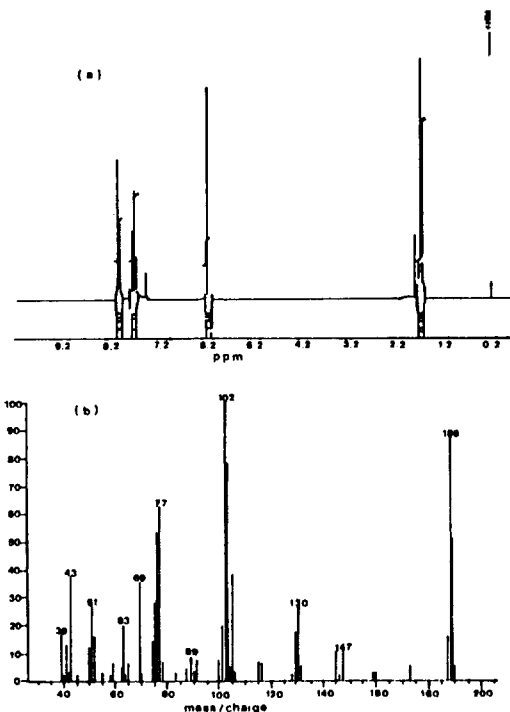


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ (a) and mass (b) spectra of 2,2-dimethyl-5-phenyl-3(2H)-furanone.

Table 6. Catalytic activities of the complexes for the production of α -methylene cyclic carbonate

| Run | Complex | Solvent | CO ₂ (atm) | Time (hr) | Yield(%) | |
|-----|--------------------------------------|--------------------|-----------------------|-----------|----------|-----|
| | | | | | A | B |
| 1 | PdCl ₂ dppm | CH ₃ CN | 10 | 1 | 6.8 | |
| | | | | 3 | 7.9 | 0.8 |
| | | | | 7 | 11.8 | 2.1 |
| | | | | 10 | 16.7 | 7.2 |
| | | | | 30 | 1 | 7.4 |
| | | | | 3 | 16.4 | 1.4 |
| | | | | 5 | 16.9 | 2.7 |
| | | | | | | |
| 3 | PdCl ₂ dppe | CH ₃ CN | 10 | 5 | 5.3 | 1.1 |
| 4 | PdCl ₂ dppp | CH ₃ CN | 10 | 8 | 2.5 | 0.2 |
| 5 | PdCl ₂ dppety | CH ₃ CN | 10 | 1 | 4.4 | 0.7 |
| | | | | 3 | 7.2 | 3.1 |
| | | | | 5 | 9.5 | 3.1 |
| 5 | PtCl ₂ dppm | CH ₃ CN | 10 | 3 | 1.8 | |
| 6 | PtCl ₂ (PPh) ₃ | CH ₃ CN | 10 | 3 | 1.3 | |
| 7 | PtCl ₂ dppe | CH ₃ CN | 10 | 10 | 8.8 | 0.8 |

Experimental condition: Alcohol 20 mmol, Solvent 10 ml, Et₃N 15 mmol, Complex 0.2 mmol, 80°C. A = α -methylene cyclic carbonate, B = 3-hydroxy-3-methylene-2-butanone.

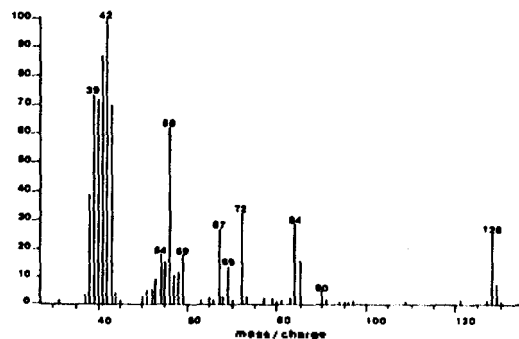


Fig. 4. Mass spectrum of 4,4-dimethyl-5-methylene 1,3-dioxolane-2-one.

이 Pt(II) 이온의 촉매적 활성이 Pd(II)에 비하여 많이 떨어졌다. 이 현상은 Pd(II) 이온이 Pt(II)이온보다 substrate에 대하여 더 강한 π-back donation을 일으킬 수 있어, Pd(II) 착물이 substrate을 좀더 용이하게 활성화시킬 수 있기 때문이다. 이와 같이 촉매제에 포함된 금속이온의 성질이나 phosphine 리간드의 성질의 영향이 반응 (1)과 (2)에서 유사하게 나타났으므로 α-methylene cyclic carbonate나 3(2H)-furanone의 생성과정에 촉매제가 기여하는 메카니즘은 거의 비슷할 것으로 생각된다. cyclic carbonate는 TLC로 분리하여 mass 스펙트럼(m/e=128에서 M⁺)으로 확인하였다(Fig. 4).

본 연구는 교육부 기초과학 육성연구 지원비로 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. C. A. McAuliffe and W. Levason, "Phosphine, Ar-sine and Stibine Complexes of the Transition Elements", Elsevier, Amsterdam, 1979.
2. (a) D. M. Black and C. J. Nyman, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, **92**, 5359 (1970); (b) E. Rotondo, F. P. Cusmano, G. Neri, A. Donato and R. Piestrpaolo, *J. Organomet. Chem.*, **292**, 429 (1985); (c) S. Park, D. Hedden, A. L. Rheingold, and D. M. Roundhill, *Organometallics*, **5**, 1305 (1986).
3. G. Strukul and R. A. Michelin, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7563 (1985).
4. J. A. Davies, F. R. Hertley, and S. G. Murray, *Inorg. Chem.*, **19**, 2299 (1989).
5. Y. Inoue, M. Taniguchi, H. Hashimoto, K. Ohuchi, and S. Imaizumi, *Chem. Lett.*, 81 (1988).
6. T. G. Appleton, M. A. Bennett, and I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, 439 (1976).
7. E. W. Stern and P. K. Maples, *J. Catal.*, **27**, 134 (1972).
8. (a) M. P. Brown, J. R. Fisher, S. J. Franklin, R. J. Puddephatt, and M. A. Thonson, *Adv. Chem. Ser.*, **196**, 231 (1980); (b) L. M. Muir and K. W. Muir, *J. Chem. Soc. Commun.*, 1155 (1982).
9. M. P. Brown, R. J. Puddephatt, and M. Rashidi, *J. Chem. Soc. Dalton.*, 951 (1977).
10. (a) Y. Ch. Park and Y. J. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **10**, 220 (1989); (b) Y. Ch. Park and Y. J. Cho, *J. Korean Chem. Soc.*, **34**, 310 (1990).
11. Y. Inoue, K. Ohuchi, and S. Imaizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3518 (1989).
12. Y. Inoue, J. Ishikawa, M. Taniguchi, and H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 1204 (1987).
13. Y. J. Cho, "Syntheses of Transition Metal(Ni, Pd, Pt, Au) Complexes Containing Phosphine Ligands and Catalytic Activities for Oxidation of Olefins", Doctoral Thesis, Kyungpook National University, Taegu 702-701, 1990.
14. F. Basolo and R. Johnson, "Coordination Chemistry", 2nd Ed., p. 80-96, Science Reviews, New York, U.S.A., 1986.