

상이동촉매에 의한 GROUP 6 금속카르보닐의 CO 치환에 관한 연구(2) : 반응시간과 촉매량에 의한 영향

양 현 수 · 박 하 선

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과
(1991년 10월 23일 접수, 1992년 6월 29일 채택)

A Study on CO Substitution of Group 6 Metal Carbonyls by Using Phase Transfer Catalyst(2)

Hyun-Soo Yang and Ha-Seon Park

Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry,
Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea
(Received October 23, 1991, Accepted June 29, 1992)

요 약 : 본 연구는 상이동 촉매를 이용하여 group 6 금속 카르보닐 착물($M(CO)_6$, $[M=Cr, Mo, W]$)의 CO 리간드를 두자리 전자쌍 주개 리간드(L)인 2, 2'-bipyridine와 2, 2'-biquinoline에 의해서 치환된 $M(CO)_4(L)_2$ 를 생성할 때 반응 시간, 촉매의 첨가량, 리간드의 종류가 생성물의 수율에 미치는 영향을 관찰하였다.

Abstract: The effect of phase transfer catalyst was studied on the substitution of CO ligand of $Mo(CO)_6$, $[M=Cr, Mo, W]$ with two electron-pairs donating ligands, 2, 2'-bipyridine and 2, 2'-biquinoline. The change of product yield, $M(CO)_4(L)_2$, was discussed according to reaction time, mole composition of $M(CO)_6$, and type of ligand.

1. 서 론

전이금속의 카르보닐착물이 다른 리간드에 의해 치환된 유기금속화합물의 치환 합성은 주로 단일 용매 하에서 열반응 방법에 의하여 합성되었다[1]. 따라서 반응물질간의 상호용해도를 향상시키고, 동시에 보다 낮은 활성화에너지와 온화한 반응조건에서 금속의 카르보닐을 해리하기 위한 새로운 합성방법이 상이동 촉매를 사용함으로써 가능하게 되었다[2]. 즉 상이동 촉매를 사용함으로써 수상에 존재하는 알카리금속 염(NaOH)중 OH^- 음이온을 동반하여 유기층으로 이동함으로써 활성을 통하여 금속의 카르보닐을 온화한 조건에서 해리하고 새로운 착물로 치환시키는 것이다.

Hui and Shaw[3]는 Group 6 금속카르보닐착물의 치환반응에서 상이동 촉매로 사용한 TBAI (Tetrabutylammonium iodide)는 OH^- 음이온으로 하여금 강한 음이온의 hydroxycarbonyl 착물이 쉽게 생성물로 전환됨으로써 생성율이 증가한다고 보고하였다. 또한 Brown and Bellus[4]는 Hui and Shaw가 제안한 자료를 기초로 하여 한자리 리간드의 카르보닐 치환반응의 메카니즘을 제안하였다.

Group 6 금속 카르보닐의 CO 리간드 치환에 의한 생성물의 수율은 카르보닐 화합물의 중심 금속과 용매와 상이동촉매 그리고 사용하는 리간드의 종류, 반응온도, 시간 및 반응물의 조성에 따라 달라짐을 관찰하였다. 본 저자들은 최근에 반응에 미치는 용매효

과와 촉매의 구조적 형태, 중심 양이온 및 음이온의 종류 및 양이온에 결합된 탄화수소의 사슬길이가 반응에 미치는 영향에 대해서 보고하였다[5].

본 연구는 상이동 촉매를 이용하여 6족 전이금속 카르보닐착물 ($M(CO)_6$, $[M=Cr, Mo, W]$)의 카르보닐을 강한 두자리의 전자쌍 주체 리간드인 2, 2'-bipyridine과 2, 2'-biquinoline에 의해서 치환할 때 반응시간이 생성물의 수율에 미치는 영향을 관찰함으로써 생성물의 열적분해 효과를 설명하였으며, 동시에 촉매의 조성 및 리간드의 변화가 생성물의 수율에 미치는 효과를 확인하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에서 사용된 금속카르보닐 ($M(CO)_6$, $M=Cr, Mo, W$)과 치환리간드인 2, 2'-bipyridine(이하 2, 2'-bpy로 약칭함)는 Merck사 제품으로 특급시약을 사용하였다. 상이동 촉매(Phase Transfer Catalyst, 이하 PTC로 약칭)로서는 BTEAC (Benzyltriethylammonium chloride), BTMAC (Benzyltrimethylammonium chloride), MTOAC (Methyltrioctylammonium chloride), TBAHS (Tetrabutylammonium hydrogen sulfate), TEAC (Tetraethylammonium chloride monohydrate), ET-n-OPB (Ethyltri-n-octylphosphonium bromide), TBPB (Tetrabutylphosphonium bromide), TPPB (Tetraphenylphosphonium bromide), TPPC (Tetraphenylphosphonium chloride), TBHdPB (Tributylhexadecylphosphonium bromide)등으로서 모두 Merck사 제품이다. 유기 용매로 사용된 사이클로헥산, 톨루엔, ortho-크실렌, 벤젠 및 THF는 Junsei사 제품의 분석용 시약급으로서 이들은 표준방법을 이용하여 정제한 후 사용하였으며 50% NaOH 용액을 위한 NaOH도 동일한 회사 제품을 사용하였다.

2.2. 실험

환류 냉각기를 장치한 200ml 둥근 삼구 플라스크 반응기에 금속카르보닐 $M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo, W$)과 PTC 그리고 50% NaOH용액(이것은 OH^- 이온을 공급해 주기 위함)을 넣고 유기 용매를 넣었다. 금속카르보닐은 반응의 모든 경우 0.3g의 일정한 시료량 ($Cr(CO)_6$; 1.36 mmol, $Mo(CO)_6$; 1.14 mmol W

($CO)_6$; 0.85 mmol)을 사용하였으며 유기용매로서 약 20ml의 벤젠과 톨루엔을 사용하였다.

이들을 반응기에 넣고 질소 분위기에서 교반(130 rpm)을 하면서 원하는 온도까지 약 $2^\circ C/min$ 속도로 가열하였다. 이때 질소는 건조관과 산소 제거관(BASF R-11 Cat.첨가)을 통하여 정제된 것이며 이것은 금속카르보닐이 공기중의 산소와 접촉 혹은 질소중에 포함된 산소와 반응하여 산화됨을 막으며 또한 반응중에 발생하는 일산화탄소 혹은 이산화탄소를 속히 분리하기 위함이다.

반응기의 온도가 지정한 온도에 도달한 후 유기용매 20ml에 용해되어 있는 원하는 몰수의 2, 2'-bpy(이때 첨가한 금속카르보닐과 리간드의 몰비를 조성은 반응변수임)을 반응기에 주입하였다. 원하는 반응시간이 경과한 후 열원을 제거하고 실온이 될 때까지 방치한 다음 혼합생성물(반응기에 있는 용액)을 분액 깔대기로 NaOH가 녹아 있는 수용액 층과 용매 유기층으로 분리했다. 분리된 유기층을 순환증발기를 이용하여 유기용매를 제거한 다음 여과하였다. 이때 증류수와 n-헥산을 각각 사용하여 반복 세척함으로써 남아있는 NaOH와 미반응의 $M(CO)_6$ 를 제거하였다. 여과된 생성물은 데시케이터에 넣고 수분을 완전히 제거한 후 정제하였으며 이때 얻은 생성물 $M(CO)_4$ (2, 2'-bpy)의 구조 확인을 위해 Philip사 제품인 Model PU 4550 IR spectrophotometer를 사용하였으며, 용매에 따른 금속과 리간드간의 전하 이동전이(charge transfer transition)의 흡수파장을 확인하기 위해 사용한 분광기는 Model KONTRON UNIKON 860 spectrophotometer이다. 또한 합성 촉물의 탄소, 수소 및 질소의 조성은 Yanaco CHN Corder Model MT-3 Elemental Analyzer를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간의 영향

반응시간이 생성물의 수율에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300분 등 다양한 시간을 이용하여 반응온도는 사용한 용매의 끓는점(benzene인 경우 $80^\circ C$, THF인 경우 $66^\circ C$)에서 반응을 하였다. 용매와 촉매는 금속에 관계없이 TBAHS/THF에서 수행하였으며 50% NaOH 수용액을 이용하였다. 그리고 사용한 반응물과 촉매의 몰

조성은 $M(CO)_6/2, 2'-bpy/PTC=1/1/0.1$ 이다.

$M(CO)_6$ 의 2, 2'-bpy에 의한 CO 치환반응에 있어서 반응시간의 영향에 대한 결과는 Fig. 1과 Fig. 2에 나타나 있다. 이 그림에서 다음과 같은 사실을 알 수 있다.

첫째, PTC를 사용한 THF 용매에서 $Mo(CO)_6$ 는 약 5분 정도의 반응시간에서 급격히 반응이 일어났으며 약 30분 이내의 반응 시간에서는 약 70%의 최

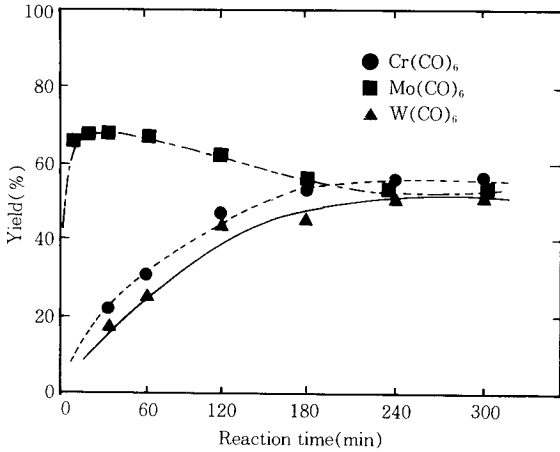


Fig. 1. Yields of $M(CO)_4$ (2, 2'-bpy) [M=Cr, Mo, W] as a function of reaction time in TBAHS/THF, TBAHS/THF and TBPB/benzene with 50% NaOH aq. for $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ and $W(CO)_6$ respectively.

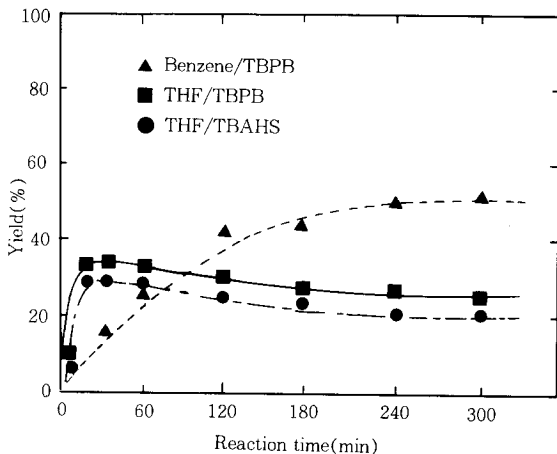


Fig. 2. Yields of $W(CO)_4$ (2, 2'-bpy) as a function of reaction time in TBPB/benzene, TBPB/THF and TBAHS/THF with 50% NaOH aq.

대값을 나타내었으나 그 이상의 반응 시간에서는 오히려 생성물의 수율이 감소되는 현상을 보였다. 이는 생성된 착물이 열적인 분해현상으로 사료된다.

둘째, $Cr(CO)_6$ 의 경우 THF용매에서 다른 두 금속 카르보닐에서 관찰할 수 있는 수율의 감소 현상은 나타나지 않고 계속해서 완만한 증가현상을 나타내었으며 약 5시간 동안에 얻은 수율은 약 55%로 나타났다.

셋째, $W(CO)_6$ 는 벤젠과 THF 용매를 사용할 경우 시간에 따라 생성물이 다르게 나타난다. 벤젠 용매에서는 반응시간이 길어짐에 따라 생성물의 수율이 증가하나 THF 용매에서는 약 30분 이내에 최대 수율을 갖은 후 그 이상의 반응시간에서는 $Mo(CO)_6$ 와 같이 생성수율이 감소함을 관찰하였다(Fig. 2 참고).

3.2. 촉매의 첨가량에 의한 영향

촉매의 첨가량이 생성물의 수율에 미치는 영향을 고찰하기 위한 $M(CO)_6/PTC$ 의 몰조성은 1/0.0, 1/0.05, 1/0.1, 1/0.15, 1/0.20, 1/0.25, 1/0.35, 1/0.50 등으로 사용되었다. PTC/용매는 50% NaOH 수용액에서 $Cr(CO)_6$ 인 경우 TBAHS/THF를, $Mo(CO)_6$ 와 $W(CO)_6$ 인 경우는 MTOAC/벤젠을 사용하여 사용한 용매의 끓는점에서 수행하였으며 금속카르보닐과 리간드의 몰조성은 $M(CO)_6/2, 2'-bpy=1/1$ 이다.

$M(CO)_6$ 의 2, 2'-bpy에 의한 CO 치환반응에서 촉매의 첨가량의 변화에 대한 결과는 Fig. 3에 나타

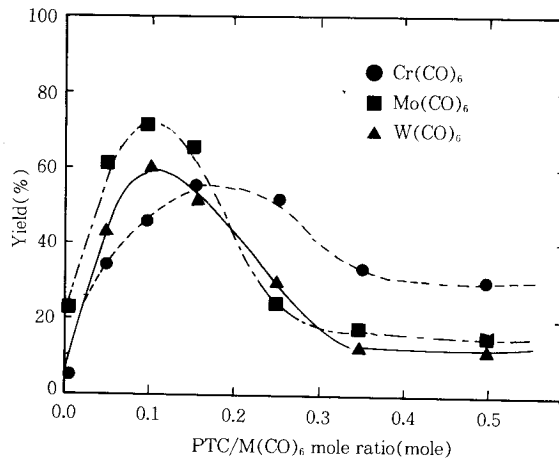


Fig. 3. Yields of $M(CO)_4$ (2, 2'-bpy) as a function of amount of catalyst : 2 hours at b. p.'s of TBAHS/THF, MTOAC/benzene and MTOAC/benzene with 50% NaOH aq. for $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ and $W(CO)_6$, respectively and $M(CO)_6/2, 2'-bpy=1/1$ (mole/mole).

나 있다. 이 그림에서 다음과 같은 사실을 알 수 있다.

첫째, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 와 $\text{W}(\text{CO})_6$ 의 경우 최대 전환율은 약 10%에서, $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 의 경우 이보다 약 5%가 많은 촉매량에서 최대 수율을 나타내었다. 이때의 생성물의 수율은 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ 그리고 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 일 경우 각각 약 72%, 약 60% 그리고 약 55%로 나타났다. 이러한 결과는 촉매를 첨가하지 않은 경우와 비교할 때 각각 2.5배, 2.4배, 2.2배의 증가에 해당된다.

둘째, 적정 농도 10-15% 이상의 촉매를 첨가할 때 생성물의 수율이 감소하는 이유는 수용액 상에 존재하는 NaOH 의 OH^- 이온과 PTC의 Cl^- 혹은 Br^- 등의 halide 이온들이 수용액상과 유기상에 편재되어 있는 중심 양이온들 사이에 미셀 형태로 회합되어 양이온에 의한 음이온 상호간의 교환 능력이 저하되기 때문으로 사료된다.

3.3. 리간드 변화에 의한 영향

$\text{M}(\text{CO})_6$ 의 CO 치환 반응에서 리간드의 변화가 생성물의 수율에 미치는 효과를 관찰하기 위하여 2, 2'-bipyridine과 2, 2'-biquinoline (각각 2, 2'-bpy와 2, 2'-bqui로 표시)을 리간드로 사용하여 생성물의 수율의 변화를 관찰하였다. 이때 사용한 PTC는 TEAC, TBAHS, TBPB, TBHdPB, ET-n-OPC이며 용매는 50% NaOH 수용액에서 THF를 선택하였고 반응온도는 THF 끓는점인 66 °C를 이용하였다. 이때 반응은 2시간 동안 수행하였으며 실험결과는 Fig. 4에 나

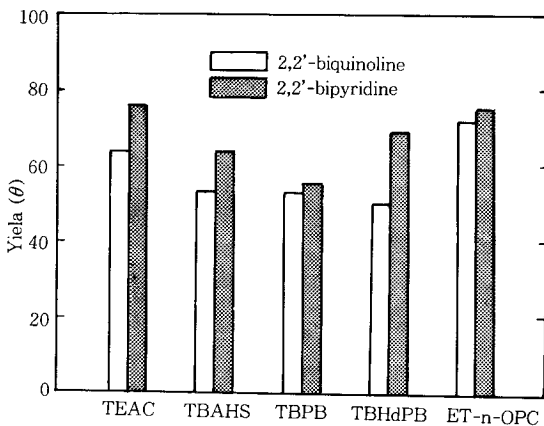


Fig. 4. Yields of $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L-L})$ [L-L: 2, 2'-bipyridine and 2, 2'-biquinoline] by using various PTC's: 2 hours in THF/50% NaOH aq. and $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{L-L}/\text{PTC} = 1/1/0.1$ (mole/mole/mole).

타내었다.

첫째, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 의 치환반응의 경우 사용한 PTC의 종류(4차암모늄 염과 4차포스포늄 염)에 관계없이 2, 2'-bpy이 2, 2'-bqui에 비하여 다소 높은 수율을 나타냈으며 2, 2'-bpy 리간드에 의한 치환반응에서 높은 수율을 나타낸 촉매는 2, 2'-bqui의 경우에도 역시 같은 경향으로 높은 수율을 나타내었다. 이와 같이 2, 2'-bqui이 2, 2'-bpy에 비해 생성물이 낮은 이유는 2, 2'-bqui의 분자구조가 2, 2'-bpy의 구조에 비하여 전자들의 비편재화로 인한 친핵성 성질을 감소시키는데 기인한 것으로 보인다[7].

둘째 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 과 $\text{W}(\text{CO})_6$ 를 2, 2'-bqui에 의한 치환반응에서는 PTC의 종류에 관계없이 기대했던 $\text{Cr}(\text{CO})_3(2, 2'-bqui)$ 과 $\text{W}(\text{CO})_6(2, 2'-bqui)$ 생성물은 거의 합성되지 않았다. 이와 같은 결과를 초래하는 이유는 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 와 $\text{W}(\text{CO})_6$ 금속자체의 낮은 반응성과 2, 2'-bqui가 2, 2'-bpy에 비하여 보다 낮은 친핵성에 기인한 것으로 보인다. 이와 유사한 결과는 PTC를 사용하지 않는 group 6 금속카르보닐의 $\text{M}(\text{CO})_3(\text{dipyam})\text{L}$ [dipyam=dipyridylamine]의 합성에서 지적한 바 있다[8]. 이때 리간드로써 pyridine과 2, 6-Me₂-pyridine가 사용되었는데 이때에도 금속이 몰리브덴일 경우에만 합성이 가능하였다.

3.4. 생성물의 구조 및 확인

정제된 생성물의 화학적 원소 분석 결과는 Table 1에 나타난 바와 같이 이론적인 조성비와 거의 일치함을 확인할 수 있었고 합성된 $\text{M}(\text{CO})_4(2, 2'-bpy)$ 을 dimethyl formamide와 diethyl ether에 용해시켜 300-700nm의 파장 범위내에서 UV-Vis 스펙트럼을 측정하여 생성물의 전하 이동 전이 (charge transfer transition)을 확인함으로써 Manuta와 Lees[9]가 광화학실험에서 얻은 $\text{Mo}(\text{CO})_4(2, 2'-bpy)$ 물질을 확

Table 1. Elemental Composition of Experimentally Obtained Product and Theoretical $\text{Mo}(\text{CO})_2(2, 2'-bpy)$

	percentage					
	$\text{Cr}(\text{CO})_3(2, 2'-bpy)$		$\text{Mo}(\text{CO})_4(2, 2'-bpy)$		$\text{W}(\text{CO})_6(2, 2'-bpy)$	
	theory	experiment	theory	experiment	theory	experiment
C	52.50	52.42	46.16	46.15	37.18	37.21
H	2.50	2.43	2.20	2.23	1.77	1.73
N	8.75	8.72	7.69	7.70	6.20	6.17
O	20.00	20.15	17.59	17.59	14.16	14.15
Metal	16.25	16.28	26.36	26.33	40.69	40.74

인할 때와 같은 결과를 얻었다. 또한 적외선 스펙트럼을 통하여 4개의 C-O 신축 진동피크를 관찰함으로써 구조를 확인하였다. Table 2는 4개의 C-O 신축 진동 형태[9]와 합성하여 정제한 각 금속 생성물들에 대한 특성 피크의 진동수를 정리하여 나타낸 것이다.

Table 2. Symmetry Coordinates for the C-O Stretching Vibrational Modes in the cis-M(CO)₄(L)₂ and Infrared Spectra in the Corresponding Carbonyl Region of M(CO)₄(2, 2'-bpy)

	frequency (cm ⁻¹)			
	A ₁	B ₁	A ₁	B ₂
Cr(CO) ₄ (2,2'-bpy)	2000	1910	1875	1820
Mo(CO) ₄ (2,2'-bpy)	2110	1920	1870	1820
W(CO) ₄ (2,2'-bpy)	2105	1910	1865	1815

4. 결 론

두자리 리간드인 2, 2'-bipyridine에 의해 Group 6의 M(CO)₆ [M=Cr, Mo, W]의 CO 리간드를 치환하여 M(CO)₄L₂를 합성할 때 반응 시간, 상이동축매의 첨가량 그리고 리간드의 변화가 생성물의 수율에 미치는 영향은 다음과 같다.

1. 벤젠 용매에서의 반응은 반응시간이 경과함에 따라 생성물의 수율은 금속의 종류에 관계없이 감소하지 않았으나 THF를 사용할 경우 Mo(CO)₆와 W(CO)₆는 반응시간이 증가함에 따라 생성물의 열적 분해 현상이 현저히 나타났으며 Cr(CO)₆는 비교적 안정하였다.

2. 금속 카르보닐에 대한 축매의 적정 첨가량은 약 10-15 몰%로 나타났다.

3. CO 치환을 위한 리간드는 전자들의 편재화에 의한 친핵성 성질이 크고 입체적 장애가 작을수록 치환 반응성이 증가되었다.

감사의 말

이 연구는 1989년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과입니다(과제번호: 891-1002-008-2). 본 연구자들은 연구비를 지원해 주신 재단에 감사를 표하는 바입니다.

참고문헌

1. R. B. King and R. N. Kapoor, *Inorg. Chem.*, **8**, 2535 (1969).
2. E. V. Dehmlow, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **16**, 493 (1977).
3. K. Y. Hui and B. L. Shaw, *J. Organomet. Chem.*, **124**, 262 (1977).
4. T. L. Brown and P. A. Bellus, *Inorg. Chem.*, **17**, 3726 (1978).
5. H. S. Yang and H. S. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **3**, 72 (1992).
6. H. S. Yang, H. S. Park and Y. H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **9**, 23 (1992).
7. A. J. Streitwieser and C. H. Heathcock, "Organic Chemistry" Chap. 31, Macmillan Publishing Co., New York, 1981.
8. R. A. Howie and G. P. McQuillan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 759 (1986).
9. D. M. Manuta and A. J. Lees, *J. Chem. Educ.*, **64**, 637 (1987).