

포스핀류가 배워된 팔라듐 착물에 의한 불포화카르복실산의
카르보닐화 고리반응 (제 3 보).

팔라듐(O, II)-포스핀계 착물에 의한 불포화카르복실산의
카르보닐화 반응 및 그의 이론적 연구

都命基* · 金壽坤† · 丁孟浚 · 宋寧大 · 朴柄珏

영남대학교 이과대학 화학과

†경상대학교 사범대학 화학교육과

(1993. 7. 5 접수)

Carbonylative Cyclization of Unsaturated Carboxylic Acids by
Palladium Complexes with Phosphines [III]

Palladium(O, II)-Phosphine Complexes Catalyzed Carbonylation
of Unsaturated Carboxylic Acids and Its Theoretical Studies

Myung-Ki Doh*, Bong-Gon Kim†, Maeng-Jun Jung,

Young-Dae Song, and Byung-Kak Park

Department of Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

†Department of Chemical Education, Gyeongsang National University,

Chinju 660-300, Korea

(Received July 5, 1993)

요 약. 팔라듐(O, II)-포스핀계 착물을 촉매로 하여 crotonic acid, methacrylic acid 및 3-butenic acid 같은 불포화카르복실산의 카르보닐화 고리반응에서 생성가능한 물질의 구조를 확인하고, 그 반응메카니즘을 MM2 와 EHMO 계산에 의해서 추정하였다. 이 반응은 π -착물을 거쳐 금속 함유 고리화합물을 만든 다음 산화성 첨가반응과 환원성 제거반응이 일어나 진행된다. π -착물을 안정화시키는 crotonic acid, methacrylic acid 등은 카르보닐화 고리반응이 진행되지 않고, 3-butenic acid는 무수카르복실산 유도체로서 glutaric anhydride와 3-methylsuccinic anhydride 및 이중결합이 자리옮김된 crotonic acid가 얻어졌다.

ABSTRACT. Reaction mechanism of palladium(O, II)-phosphines complexes catalyzed cyclocarbonylation for unsaturated carboxylic acid such as crotonic acid, methacrylic acid and 3-butenic acid has been investigated by product analysis, molecular mechanics and extended Huckel molecular orbital method. Reaction of 3-butenic acid with palladium(O, II)-phosphines catalyst gives palladium containing cycloester through intermediate palladium-olefin π -complex in the catalytic carbonylation. Palladium(O, II)-phosphines complexes catalyze the cyclocarbonylation of 3-butenic acid to give 3-methylsuccinic anhydride and glutaric anhydride. But π -complexes with palladium(O, II)-phosphines and unsaturated carboxylic acids such as crotonic acid and methacrylic acid are not effective the catalytic cyclocarbonylation.

서 론

치환기를 가진 올레핀류로서 불포화카르복실산과 같이 두 작용기를 가진 화합물은 전이금속 착물을

촉매로 이용하였을 때 히드로포르밀화 반응이나 카르보닐화 고리반응 등에서 흥미로운 사실을 얻고 있었다¹⁻³. 이러한 두 작용기를 가진 올레핀류, H₂

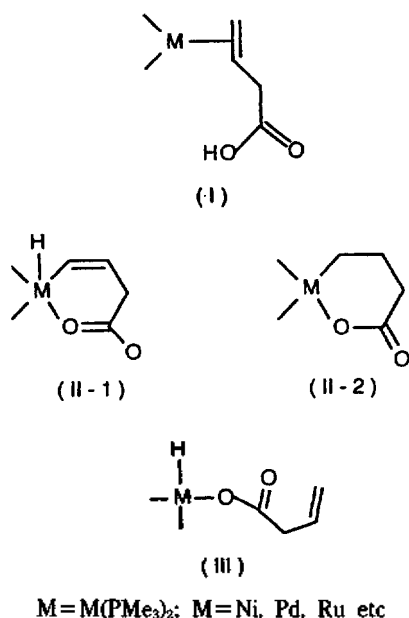


Fig. 1. Coordination mode of M (O, II)-PR₃ with 3-butenic acid.

$C = \text{CH} \cdot X (X = \text{CN}^-, \text{COOR}, \text{Cl}^-)$ 가 전이금속에 결합하면 올레핀만이 금속에 결합하는 π -착물, 올레핀과 작용기가 함께 배위되는 금속함유 고리형, 작용기만 결합하는 구조 등이 가능하며, 특히 금속함유 고리화합물인 경우는 다시 2가지 형태의 결합이 가능하다(Fig. 1).

Komiya 등⁴은 methacrylate가 니켈(O)에 배위된 π -착물(I), $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOEt})]$ 을 합성하고 Ethoxy carbonyl 그룹이 분자평면으로 배위되어 있음을 밝혔으며, alkyl methacrylate가 배위된 루테튬(O) 착물에서는 vinylic C-H의 활성화로 인하여 금속함유 고리형(II-1)으로 결합되었음을 $\nu_{\text{M-H}}$ 의 특성에 따라 조사하였다.

Yamamoto 등²은 니켈(O)-포스핀계 착물에 불포화카르복실산으로 3-butenic acid를 반응시켜 금속함유 고리화합물의 cycloester형 착물을 얻고, 여기에 일산화탄소를 반응시켜 3-methylsuccinic anhydride를 정량적으로 얻게 되었다. 한편, 팔라듐(O, II)-포스핀계 착물에 3-butenic acid를 반응시켰을 때에는 카르보닐화 반응의 중간체로서 금속함유 고리화합물(II-2)이 얻어졌고 동시에 X-선 결정구조 해석에 따라 평면사각형 구조임을 알게 되었으며, 또한

카르보닐화 반응에 따라 glutaric anhydride와 3-methylsuccinic anhydride 및 crotonic acid를 얻기도 하였다⁵.

Hoffmann 등⁶은 EHMO 계산에 의해서 올레핀류가 배위된 금속착물의 결합특성과 반응성에 대한 이론적 연구를 수행하였고, Reppe 등⁷은 백금착물을 이용한 히드로포르밀화 반응에서 반응메카니즘을 MM2와 ab initio 계산으로 추정하였으며, Chu 등⁸은 니켈의 샌드위치 화합물에 대한 구조를 역시 EHMO 계산으로 조사하였다. 전보⁹에서는 팔라듐(O, II) 착물에 불포화카르복실산(acrylic acid, methacrylic acid, trans-crotonic acid, 및 3-butenic acid)을 반응시켰을 때 얻어지는 π -착물의 합성과 안정성에 관한 이론적 연구를 EHMO 방법으로 밝혔다.

본 연구에서는 불포화카르복실산으로는 crotonic acid, methacrylic acid와 3-butenic acid를 선택하여 포스핀류가 배위된 팔라듐(O, II) 착물에 반응시켰을 때 얻어지는 π -착물과 금속함유 고리화합물의 안정성 및 금속함유 고리화합물에 일산화탄소가 배위된 5배위 중간체와 CO 삼입체의 안정성을 EHMO 계산에 따라 추정하였고, 아울러 팔라듐(O, II)-포스핀계 착물을 촉매로 사용하여 불포화카르복실산의 카르보닐화 고리반응에서 얻어지는 생성물의 특성과 비교하여 카르보닐화 반응메카니즘을 조사하였다.

실 험

사용된 기기. GC는 Shimatsu제 6A를 이용하였고, Column은 Tenax(1 m)로 충전하였으며, 정량분석은 표준시료로 Phthalic anhydride를 이용하였다.

화합물의 합성. 모든 용매는 정제된 질소기류 중에서 일반적인 방법으로 정제하여 사용하였으며, 시약류는 Tokyo Kasei제, Aldrich제의 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 그리고 모든 실험은 Schlenk Technique에 의해서 정제된 질소기류하에서 진행하였다. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (A)¹⁰, $\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (B)¹¹, $\text{PdEt}_2(\text{PMePh}_2)_2$ (C)¹², $\text{PdEt}_2(\text{PMe}_3)_2$ (D)¹²는 알려진 방법에 따라 합성하였고, $(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (E), $(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}(\text{CH}_3)\text{CHCOOH}$ (F)와 $(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}$ (G)는 전보^{5,9}와 동일한 방법으로 합성하였다.

카르보닐화 고리반응. Phosphine류의 입체효과

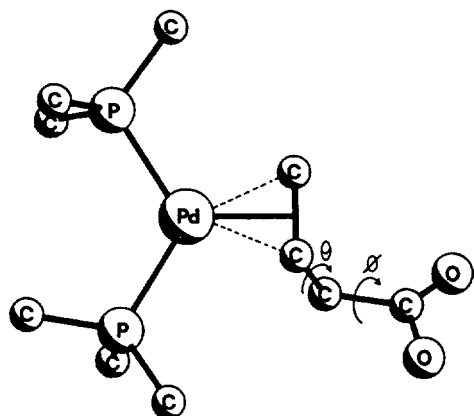


Fig. 2. Change of dihedral angle (θ , ϕ) in the Pd (PMe₃)₂-3-butenic acid complex.

와 전자효과의 특성을 고려하여 합성된 팔라듐(O, II) 착물, A, B, C, D를 촉매로 하여 methacrylic acid, crotonic acid 및 3-butenic acid의 몰비(catalyst/substrate = 1/50)를 조정하고, THF 용액하에서 stainless steel제 Autoclave(100 cc)에 넣고 공기를 완전히 제거한 다음 일산화탄소를 삽입(20기압)하여 100°C에서 8시간 동안 반응처리한 후 생성물을 GC로 확인하였다. 또한, 불포화카르복실산이 배워된 착물, E, F, G(0.6×10⁻⁴ mol)을 THF 용액(0.2 ml)과 함께 Schlenk관에 넣고 공기를 완전히 제거한 후 실온에서 일산화탄소(1기압)를 반응시켜 생성물을 GC로 확인하였다.

계 산. 계산에 사용한 모든 화합물은 분자역학적(MM2) 방법을 이용하여 최적화시킨 다음 얻어진 좌표를 이용하여 EHMO 계산에 의해 프론티어 전자밀도, 결합차수 및 알짜전하 값을 비교하였다⁶.

불포화카르복실산이 팔라듐(O, II) 착물에 배워된 π-착물과 금속함유 고리화합물의 결합길이 및 결합각은 문헌 값을 이용하였다. 또한 CO가 배워된 5 배워 착물과 삽입반응 생성물의 에너지 계산 역시 일반적인 값을 이용하였다. 계산은 Fig. 2에서의 같이 불포화탄화수소와 팔라듐이 이루는 면과 에틸렌 탄소가 이루는 이면각을 변화시키면서 MM2를 이용하여 최적화시키고 여기서 얻어진 좌표로써 EHMO를 계산하여 양자화학적 양을 얻었다. 계산에 사용한 각 원소의 쿨롱적분(Coulomb integral)과 공명적분(Resonance integral)의 파라메타는 문헌^{6,8}의 값을

이용하였다.

결과 및 고찰

불포화카르복실산과 같이 두 작용기를 가진 리간드가 전이금속에 배워하게 되면 3가지 다른 형태(Fig. 1)의 착물형성이 가능하다. 이러한 배워 양상의 차이는 올레핀의 치환체의 종류와 전이금속의 종류에 따라 다르다. 전보⁹에서 몇 가지 카르복실산의 카르보닐화 고리반응에서 예상되는 중간체로서 π-착물의 합성과 가능한 π-착물의 구조 및 안정도를 EHMO 계산으로 밝힌 바 있다. methacrylic acid와 crotonic acid 같이 올레핀에 카르복실기가 직접 결합되어 공명기여구조를 가질 수 있는 카르복실산류는 중간생성물로서 π-착물이 에너지적으로 안정함을 알 수 있었고, 또한 실험적으로도 π-착물을 확인할 수 있었다. 아울러 얻어진 착물에 일산화탄소를 반응시켰더니 카르보닐화 고리반응의 생성물은 얻어지지 않고 단순히 환원성 제거반응만 진행되어 methacrylic acid와 crotonic acid가 각각 생성되었다.

3-Butenoic acid가 배워된 착물은 π-착물이 금속함유 고리화합물보다 낮은 안정도를 가짐을 확인한 바 있었다. 또한 올레핀의 두 탄소가 갖는 프론티어 전자밀도와 알짜전하 값을 비교함으로써 착물의 안정도를 추정할 수 있었으며, 실험적 사실과도 잘 일치함을 알 수 있었다. 그리고 3-butenic acid가 팔라듐(II)에 배워된 금속함유 고리화합물, G에 일산화탄소(1기압)를 반응시켜 실온에서 처리하였더니 단순히 3-methylsuccinic anhydride만 얻어졌다.

3-Butenoic acid를 니켈(O)-포스핀계 착물의 균일 촉매하에서 카르보닐화 고리반응을 시키면 3-methylsuccinic anhydride가 얻어지며², 팔라듐(O, II)-포스핀계 착물을 촉매로 하면 glutaric anhydride, 3-methylsuccinic anhydride 및 crotonic acid 등이 생성됨을 알 수 있었다(Table 1)⁵. 이와 같이 불포화카르복실산의 고리화 생성물은 전이금속-포스핀계 착물을 촉매로 하였을 때 몇 가지 다른 생성물이 얻어지는 것은 Scheme 1과 같은 반응경로를 생각할 수 있다. 3-Butenoic acid가 팔라듐(O)에 배워되어 π-착물을 형성한 경우는 Scheme 1의 1 형태이지만 반응이 진행되는 동안 2와 같은 착물의 형성이 가

능하므로 먼저 3-butenoic acid와 crotonic acid에서 올레핀단이 배워된 π -착물형에 대하여 MM2와 EHMO 계산에 따라 양자화학적 값을 얻었다.

Table 2에서 팔라듐에 결합가능한 탄소의 프론티어 전자밀도를 나타내었으며 Table 3에서는 팔라듐(O)-포스핀계 π -착물의 배워인자, 중심금속 및 그 밖에 몇 가지 원소들의 결합차수, 알짜전자 값과 전체에너지 값을 각각 나타내었다.

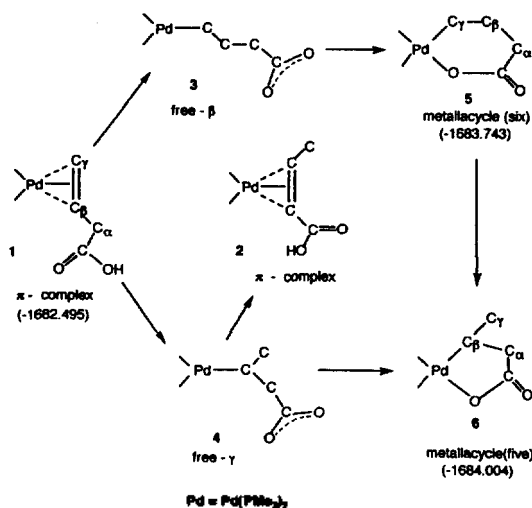
전보⁹에서 crotonic acid가 배워된 착물에서 올레핀의 프론티어 LUMO 전자밀도가 3-butenoic acid에 비해 큰 값을 나타내고, 이때 C_β 의 LUMO 전자밀도가 C_γ 에 비해 큰 값을 가져 강한 역주계 결합으로 되어 있음을 보고한 바 있다(Table 2). 3-Butenoic acid의 β , γ 탄소의 알짜전하 값을 비교해 볼 때 C_γ 가 더 큰 음의 값을 가지게 되는 것은 카르복실산의 수소이온이 C_γ 에 결합되어 고리가 형성되면 4원 고리를 이루게 되므로 큰 결합각 스트레인 요인 때문에

Table 1. Carbonylation of 3-butenoic acid catalyzed by Pd(O)-phosphines

Catalyst ^a	Yield of products (%)		
	Glutaric anhydride	Methylsuccinic anhydride	Crotonic acid
Pd(CO)(PPh ₃) ₂	38(19)	13(7)	18(10)
Pd(PPh ₃) ₄	37(19)	11(6)	25(13)
PdEt ₂ (PMePh ₂) ₂	23(11)	6(3)	32(16)
Pd(PMe ₃) ₂ Et ₂	13(7)	2(1)	21(11)
Pd(PMe ₃) ₂ Et ₂ ^b	11(6)	2(1)	14(7)

^aCatalyst 0.08–0.18 mmol, Catalyst/Substrate = 1/50, CO 20 atm, 100°C, 8 hour in THF, ^bToluene, ^cMolar ratio of a product to catalyst is shown in parenthesis.

어려울 것으로 생각된다. 이러한 사실은 전체에너지가 3-butenoic acid에 비해 11.30 kcal/mol 정도 안정한 점과 HOMO와 LUMO 에너지 폭이 큰 것으로 볼 때 금속함유 고리화합물의 생성이 어렵다. 그러나 3-butenoic acid가 배워된 π -착물에서 olefin의 두 탄소의 HOMO와 LUMO 전자밀도가 크게 줄어들 뿐만 아니라 C_γ 의 알짜전하 값이 큰 음의 값을 띠는 것으로 볼 때 카르복실산의 산성수소가 친전자공격이 쉽게 이루어질 것으로 생각된다. 카르복실산의 산성수소가 결합된 산소의 알짜전하 값은 crotonic acid에서는 -0.76 정도이나, 3-butenoic acid에서는 -0.73 정도의 값을 가진 것으로 보아 알짜전하 값이 더 작을수록 산성도가 증가되므로 양성자 해리가 더 쉽게 일어날 것으로 생각된다.



Scheme 1.

Table 2. Eigen vector and frontier electron density for Pd-complexes

Pd-complexes (π -complex)	Eigen vector				f^{HOMO}			f^{LUMO}		
	HOMO		LUMO		C_β	C_γ	T	C_β	C_γ	T
	C_β	C_γ	C_β	C_γ						
Pd-But	0.35	0.48	0.47	0.56	0.24	0.46	0.70	0.44	0.63	1.08
Pd-Cro	0.34	0.31	0.73	0.33	0.23	0.18	0.42	1.07	0.22	1.29

^aPd = Pd(PMe₃)₂, But = 3-butenoic acid, Cro = *trans*-crotonic acid, T = $C_\beta + C_\gamma$.

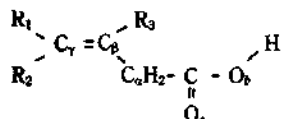


Table 3. Total energy, Bond order and Net charge values for free ligands and Pd-complexes (Scheme 1)

Pd-complexes	Total energy (eV)	Bond order				Net charge			
		Pd-C _β	Pd-C _γ	C _β -C _γ	C _β	C _γ	O _a	O _b	Pd
Free ligands									
But	-642.11			1.30	0.04	-0.19	-1.16	-0.71	
Cro	-642.43				-0.12	0.17	-1.19	-0.73	
π-complex									
Pd-But	-1682.50	0.16	0.17	0.98	-0.15	-0.36	-1.14	-0.73	-0.01
Pd-Cro	-1682.99	0.18	0.13	0.93	-0.14	-0.27	-1.18	-0.76	-0.16
Intermediate									
Free-γ	-1681.52						-1.32	-1.15	1.91
Free-β	-1681.70						-1.34	-1.15	1.99
Metallacycle									
Six-member	-1683.74		0.01	0.22		-0.43	-1.22	-1.15	0.63
Five-member	-1684.00	0.04		0.11	-0.31		-1.22	-1.14	0.58

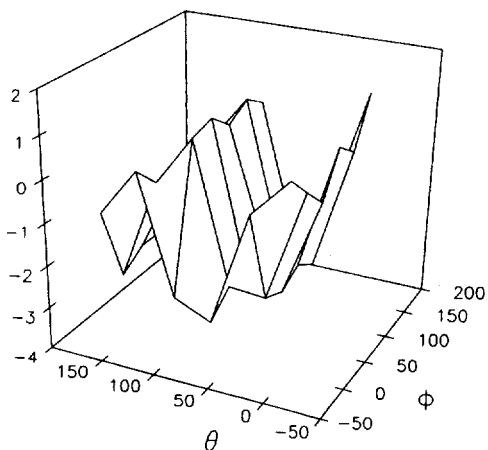


Fig. 3. Energy curve for change of dihedral angle (θ , ϕ) in the Pd(PMe₃)₂-3-butenic acid complex.

이러한 사실은 crotonic acid가 배워된 착물은 π-착물이 안정화되어 더 이상 반응의 진행이 어려울 것으로 생각되며 CO를 가해주면 crotonic acid가 유리될 것으로 생각된다. 따라서 불포화카르복실산의 반응성 차이는 공명 기여구조가 가능한 crotonic acid의 LUMO 궤도함수 에너지가 낮아 π-결합을 안정화시키는 것으로 생각된다.

3-Butenoic acid가 낮은 산화수를 가진 팔라듐(O)-포스핀계 착물에 배워하여 먼저 Scheme 1의 1과

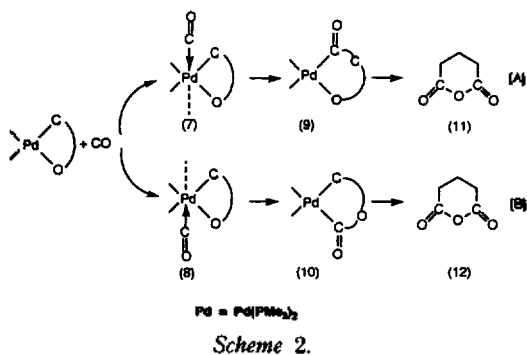
같이 π-착물을 이룬 다음 산성수소가 C_β 및 C_γ에 친전자 공격을 하게 되면, 3과 4의 두 가지 가능성을 고려할 수 있다. Table 3에 나타낸 C_β 및 C_γ의 알짜전하 값을 비교하면 C_γ가 더 큰 음의 값을 가지므로 C_β보다 더 유리할 것으로 생각되며 이를 더 구체적으로 확인하기 위하여 C_β 및 C_γ를 유리시킨 다음 이면각(θ , ϕ)을 변화(Fig. 2)시키면서 전체에너지의 변화로서 금속함유 고리화합물의 중간과정을 살펴보고 그 대표적인 계산결과의 3차원 그림을 Fig. 3에 나타내었다.

그 중에서 C_γ가 유리된 중간체 화합물의 전체에너지는 C_β가 유리된 에너지값에 비하여 5kcal/mol 만큼 안정한 값을 보였다. 그리고 에너지 장벽도 1 eV 미만의 값을 가진 것으로 보아 두 반응은 경쟁적으로 진행될 것이지만 C_γ가 유리되는 것이 다소 우세한 반응으로 생각된다. 이렇게 형성된 두 금속함유 고리화합물의 양자화학적 양을 Table 3에 나타내었으며, 주로 금속과 배워원자간의 결합차수와 알짜전하 값으로부터 반응성을 추정하였다. 두 금속함유 고리화합물의 알짜전하 값에서 특이한 사실은 C_γ가 유리되어 형성된 5원고리 금속함유 화합물, 6은 팔라듐에 결합된 C_β(-0.51)와 인접한 Ca(-0.04)의 알짜전하 값이 같은 음의 값을 가진다. 그러므로 C_β의 수소가 이동되어 π-착물을 형성할 수 있으며,

그 결과 카르보닐화 반응에서 crotonic acid가 얻어질 수 있으리라 생각된다(Scheme 1).

Fig. 1에서와 같이 또 다른 금속함유 고리화합물(II-1)의 형성은 π -착물이 얻어진 다음 C_β 의 강한 π -역결합으로 인하여 C_γ -H가 활성화되어 수소화합물을 형성하는 산화성 첨가반응이 진행되는 경우를 들 수 있다. 이러한 가능성도 고려하여 계산하였다. 이렇게 생성된 II-1과 같은 금속함유 고리화합물의 전체 에너지 값은 금속함유 고리화합물(II-2)의 경우보다 80 kcal/mol 정도 에너지가 더 높게 얻어진 것으로 보아 산성 수소를 가진 3-butenic acid는 알킬기를 가진 카르복실산과는 달리 금속함유 고리화합물(II-2)이 만들어질 것으로 생각된다.

이렇게 형성된 금속함유 고리화합물이 계속해서 카르보닐화반응이 일어날려면 Scheme 2에서와 같이 CO가 배워된 5배위 착물이 중간체로 얻어질 것으로 생각되어 좌표를 설정하여 양자화학양을 계산하였다.



5원고리 화합물(6)과 6원고리화합물(5)에서 각각 CO 삽입반응이 일어나 얻어진 5배위 중간체(Scheme 2)의 알짜전하 값(Table 4)을 비교해 보면 삽입된 탄소(CO)의 알짜전하 값은 6원고리화합물에서 +0.70, 5원고리화합물에서 +0.65이었고 불포화카르복실산에서 배워된 Pd-C 탄소는 6원고리에서 -0.32, 5원고리에서 -0.38이 얻어졌다. 그리고 배워원자와 중심금속의 결합차수를 비교해 보면, Table 4에서와 같이 CO가 첨가된 5배위 중간체 착물의 Pd-C(0.02, 0.07)와 Pd-O(0.08, 0.10)의 결합차수는 Pd-C가 적은 값을 나타내었다. 이렇게 형성된 5배위 중간체(Scheme 2)에서 첨가된 CO에 대한 친핵공격은 Pd-C 또는 Pd-O가 유리되어 친핵공격이 가능할 것이지만 여기서는 결합차수가 적은 Pd-C가 먼저 유리되면서 쉽게 삽입반응을 할 것으로 생각된다. 또한 착물의 전체 에너지를 비교해 보면 6원고리화합물의 5배위 중간체에 비해 9.22 kcal/mol 정도 더 안정한 값이 얻어졌다. 이것은 5원고리화합물의 경우는 CO 삽입반응이 6원에 비해서 다소 느리게 진행될 수 있으리라 생각되며, 이 사실은 3-butenic acid의 카르보닐화 반응 생성물에서 3-methylsuccinic anhydride가 적게 생성되는 것과 잘 일치한다(Table 1). 그 결과 CO가 삽입되어 형성된 착물은 5배위 중간체에 비해 에너지적으로 훨씬 안정한(약 30 kcal/mol) 화합물을 이루고 또한 Pd-C에 CO가 삽입된 착물이 Pd-O에 삽입되었을 때보다 51 kcal/mol만큼 더 안정하였다. 이렇게 얻어진 무수카르복

Table 4. Total energy, Bond order and Net charge values for Pd-complexes in CO insertion reaction (Scheme 2)

Pd-complexes	Total energy (eV)	Bond order				Net charge			
		Pd-C _β	Pd-C _γ	Pd-O	C _β	C _γ	C(O)	O	Pd
Square pyramidal									
Six-member	-1880.43		0.07	0.08		-0.32	0.70	-1.08	0.83
Five-member	-1880.03	0.02		0.10	-0.38		0.65	-1.11	0.78
CO insertion									
Six Pd-CO-C	-1881.62	0.35	0.16				0.66	-1.06	0.58
Pd-CO-O	-1879.40	0.34	0.30			-0.42	0.92		0.34
Five Pd-CO-C	-1881.33	0.36	0.16				0.63	-1.07	0.60
Pd-CO-O	-1879.66	0.35	0.31			-0.34	1.02		0.24

실산 착물의 환원성 제거반응은 CO를 과량 가하면 쉽게 일어날 수 있을 것으로 생각된다.

이러한 사실은 3-butenoic acid와 카르보닐화 고리반응에서 전이금속 착물을 촉매로 하면 3-methylsuccinic anhydride와 glutaric anhydride 및 crotonic acid가 얻어지게 되는데 촉매로 사용하는 전이금속 착물의 종류에 따라서 생성물의 비가 차이가 있으나 Table 1에서 보는 바와 같이 3-methylsuccinic anhydride와 crotonic acid를 합한 양과 glutaric anhydride의 비가 triphenylphosphine이 배워된 경우는 비슷하였고, trimethylphosphine인 경우는 crotonic acid가 다소 많았다. 또한 용매의 종류에 따라서 약간의 차이가 있었으나 생성물의 비에는 큰 차이가 없었다. 3-Butenoic acid의 카르보닐화 고리반응에 대한 EHMO 계산 결과와 실험적인 사실로 미루어보아 π -착물이 안정화될수록 반응이 어려운 것을 알 수 있었으며 특히 포스핀계 리간드의 cone angle이 증가하여 염기도가 감소할수록 π -결합이 약화되므로 촉매반응이 증가될 것으로 생각된다.

결 론

(1) 불포화카르복실산의 카르보닐화 고리반응에서 카르복실산은 LUMO 에너지가 보다 낮은 종류일수록, 전이금속 착물의 경우 HOMO 에너지가 높을수록 π -착물을 안정화시키므로 카르보닐화 고리반응 생성물의 수율이 낮을 것으로 생각된다.

(2) 3-Butenoic acid의 카르보닐화 고리반응에서 팔라듐(O)-포스핀계 착물을 촉매로 할 경우 그 반응 메카니즘은 5원, 6원고리의 금속함유화합물이 경쟁적으로 진행됨을 알 수 있다.

(3) 전체 반응경로는 Scheme 1, 2를 거쳐 진행될 것으로 생각된다.

본 연구는 한국과학재단(91~92)과 교육부 기초과학육성 연구비(92)에 의하여 수행된 바 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. (a) J. Tsuji, "Organic Synthesis with Palladium

Compounds". Springer-Verlag, West Berlin, 1979; (b) R. F. Heck, "Palladium Reagents in Organic Synthesis", Academic Press, New York, 1985.

2. (a) F. Ozawa, T. Ito, Y. Yoshiyuki, and A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **168**, 375 (1979); (b) T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya, and A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7488 (1980).

3. E. Carmona, J. Iampora, M. A. Munoz, M. Panque, and M. L. Poveda, *Pure & Appl. Chem.*, **61**, 172 (1989).

4. S. Komiya, T. Ito, M. Cowie, A. Yamamoto, and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3874 (1974).

5. K. Osakada, M. K. Doh, F. Ozawa, and A. Yamamoto, *Organometallics*, **9**, 2197 (1990).

6. (a) M. J. S. Dewar and G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 783 (1979); (b) N. Rosch and R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **13**, 2656 (1974); (c) T. A. Albright, R. Hoffmann, J. O. Thibeault, and D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3801 (1979); (d) C. A. Tsipis, *Coord. Chem. Rev.*, **108**, 163 (1991); (e) K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto, and J. K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1857 (1981); (f) R. Hoffmann, *Science*, **211**, 995 (1981).

7. (a) P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1390 (1981); (b) L. A. Castonguay, A. K. Reppe, and C. J. Casewit, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 177 (1991).

8. (a) M. D. Su and S. Y. Chu, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6043 (1989); (b) M. D. Su and S. Y. Chu, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9757 (1991).

9. (a) M. K. Doh, B. G. Kim, M. J. Jung, Y. D. Song and B. K. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **37**(4), 431 (1993); (b) M. K. Doh, M. J. Jung, D. J. Lee, K. Osakada, and A. Yamamoto, *J. Korean Chem. Soc.*, **37**(4), 423 (1993).

10. (a) L. Malatesta and M. Angoletta, *J. Chem. Soc.*, 1186 (1957); (b) D. R. Coulson, *Inorg. Synth.*, **13**, 121 (1972).

11. K. Kudo, M. Hidai, and Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, **33**, 393 (1971).

12. T. Ito, H. Tsuchiya, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1319 (1977).