

## 포스핀류가 배워된 팔라듐 착물에 의한 불포화카르복실산의 카르보닐화고리 반응 (제 1 보). 불포화카르복실산이 배워된 팔라듐(O, II) 착물의 합성과 구조

鄭命基\* · 丁孟波 · 李東鎭† · Kohtaro Osakada‡ · Akio Yamamoto§

영남대학교 이과대학 화학과

†경북산업대학교 공업화학과

‡Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology

§Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University

(1992. 11. 4 접수)

## Carbonylative Cyclization of Unsaturated Carboxylic Acids by Palladium Complexes with Phosphines (I) Synthesis and Structure of Palladium(O, II) Complexes with Unsaturated Carboxylic Acids

Myung-Ki Doh\*, Maeng-Jun Jung, Dong-Jin Lee†, Kohtaro Osakada‡ and Akio Yamamoto§

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

†Department of Industrial Chemistry, Kyungbuk Sanup University, Daegu 701-702, Korea

‡Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 227, Japan

§Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University, Okubo,

Shinjuku, Tokyo 169, Japan

(Received November 4, 1992)

**요 약.** *trans*-PdEt<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 styrene을 반응시켜 얻어진 Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(styrene)에 methacrylic acid와 *trans*-crotonic acid를 각각 반응시켜 새로운 팔라듐(O)-올레핀착물로서 (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd{CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOH}와 (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd{(CH<sub>3</sub>)CH=CHCOOH}를 합성하고, 구조와 특성을 원소분석, IR 및 <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR 등의 분광학적 방법으로 조사하였다. Methacrylic acid와 *trans*-crotonic acid에 존재하는 올레핀의 이중결합은 팔라듐(O)에 π-결합을 형성하였고, 카르복실산은 팔라듐에 결합되지 않았음을 알게되었다. 그리고 동일한 반응에서 metallacycle을 형성하는 3-butenic acid와 비교 검토하였다.

**ABSTRACT.** New Palladium(O)-olefin complexes, (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd{CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOH} and (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd{(CH<sub>3</sub>)CH=CHCOOH} have been prepared by treating Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(styrene) with methacrylic acid and *trans*-crotonic acid, respectively. These complexes were characterized by elemental analysis, IR and <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, and <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy. The carboxylic acid entity was found non-bonded with palladium while π-bond is formed between the olefin double bond and Pd(O). The results are compared with the metallacycle formation in the reaction of Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(styrene) with 3-butenic acid.

### 서 론

3차 포스핀류인 PPh<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>과 디스포핀류인 PPh<sub>2</sub>  
(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>PPh<sub>2</sub>(n=1, 2, 3)이 배워된 팔라듐(O, II) 착물<sup>1-3</sup>

은 포스핀류의 입체효과와 전자효과<sup>4</sup>의 특성에 따라  
유기합성반응에서 중요한 수소 첨가반응, 탄소-탄소  
짝지움반응, 또는 카르보닐화반응에서 균일촉매<sup>5-7</sup>

로 이용되고 있다. 올레핀에서 알데히드 합성에 성공한 Wacker process가 알려진 이래로 올레핀이 배워된 팔라듐(O, II) 착물에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.

Pd(acac)<sub>2</sub>에 PPh<sub>3</sub>과 에틸렌 가스를 통과시키고, 여기에 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>로 처리하면 에틸렌이 배워된 팔라듐(O) 착물, Pd(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>이 합성되었다<sup>8</sup>. Tolman 등<sup>9</sup>은 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>에 에틸렌을 반응시켰을 때에는 팔라듐(O)과 에틸렌의 결합성을 보기가 어려웠으나 tri-*m*-tolylphosphine 또는 tri-*p*-tolylphosphine이 배워된 팔라듐(O) 착물에서는 에틸렌이 배워된 팔라듐(O) 착물이 생성됨을 NMR(<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P) 스펙트럼으로 확인하였다. 아울러 Ozawa 등<sup>10</sup>은 PdEt<sub>2</sub>(PMePh<sub>2</sub>)에 styrene 또는 ethylmethacrylate 등을 반응시켜 중심 금속과 올레핀간의 π-결합 특성을 조사한 바 있었다. 아울러 Metal-olefine(M=Ni, Pd, Pt)간의 결합특성과 상대적 안정성에 관한 이론적 연구<sup>11-13</sup>도 있었으며, Ziegler 등<sup>14</sup>은 금속과 ethylene간의 결합에서 σ-주계와 π-반계 효과를 규명하였다. 그러나 팔라듐(O)에 배워된 올레핀 착물은 Ni(O)와 Pt(O)에 비하여 낮은 안정도를 갖는 것이 알려져 있다<sup>9,15</sup>.

Yamamoto<sup>16-18</sup> 등은 tricyclohexylphosphine(PCy<sub>3</sub>)의 존재하에서 Ni(COD)<sub>2</sub> (COD=cyclooctadiene)와 acrylic acid의 반응은 반응온도에 따라서 π-결합 착물, Ni(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>=CHCOOH)과 metallacycloester 착물, (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO를 얻은 바 있었다. 그러나 methacrylic acid와의 반응에서는 metallacycloester로서 (P-P)NiCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)COO {P-P=(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}만이 얻어졌으며, 3-butenic acid와의 반응에서도 metallacycloester로서 (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO만이 합성되었고, 아울러 Pd(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>에 3-butenic acid를 반응시켜도 동일한 과정으로 (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO가 얻어지면서 고리수축화 반응이 동반되었다.

그 외에도 PPh<sub>3</sub>이나 PCy<sub>3</sub>보다 cone angle이 적고 염기도가 큰 trimethylphosphine이 배워된 팔라듐(O) 착물에 3-butenic acid를 반응시켰더니, metallacycloester 착물로서 (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>COO(3-a)와 (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO(3-b)의 두 이성질체가 얻어졌으며, 또한 Ni 착물과는 달리 카르보

닐화 고리반응에서 촉매 반응성이 나타났다<sup>19</sup>.

본 연구에서는 불포화카르복실산의 카르보닐화고리 반응에서 Phosphine류 (PPh<sub>3</sub>, PMe<sub>3</sub>)가 배워된 팔라듐(O, II) 착물을 촉매로 사용하였을 때 예상되는 반응 메커니즘을 규명하기 위하여 불포화카르복실산으로서 methacrylic acid(A) 및 crotonic acid(B) 및 3-butenic acid(C)가 배워된 팔라듐(O, II) 착물을 합성하고, 이들의 분광학적 자료[IR, NMR(<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P)]에 따라 구조 및 특성을 조사하였다.

### 결과 및 고찰

불포화카르복실산의 카르보닐화고리 반응에서 3차 포스핀류가 배워된 팔라듐(O, II) 착물이 균일촉매로 작용하는 것이 실험적으로 알려져 있으나, 반응 메커니즘에 대한 논의는 아직 부족하다. 따라서 이들 촉매반응 메커니즘을 규명하기 위하여 중간 생성물의 분리를 시도하였다. 불포화카르복실산으로 methacrylic acid(A), crotonic acid(B) 및 3-butenic acid(C)를 선정하여 촉매작용이 큰 것으로 알려진 Triphenylphosphine(PPh<sub>3</sub>)이 배워된 팔라듐(O) 착물, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 및 Pd(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>과 반응시켰다. 이때 반응용액의 색깔 변화를 보아 불포화카르복실산이 배워된 착물이 생성됨을 알 수 있으나 중간생성물을 얻기 어려워 확인할 수 없었다.

그러므로 PPh<sub>3</sub>보다 cone angle이 적고 염기도가 큰 trimethylphosphine(PMe<sub>3</sub>)을 선택하여 팔라듐(II) 착물, *trans*-PdEt<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>을 합성하여 불포화카르복실산인 A, B, C를 반응시켜 팔라듐(O, II)에 배워된 착물을 합성하였다.

*Trans*-PdEt<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>은 Ozawa<sup>10</sup> 등의 방법에 따라 합성하였으며 적외선 스펙트럼으로 450 cm<sup>-1</sup>에서 ethyl기의 탄소와 팔라듐(II)간의 신축진동 흡수띠, ν<sub>Pd-C</sub>와 PMe<sub>3</sub>내의 δ<sub>C-H</sub>는 1140, 1355 cm<sup>-1</sup>, 및 PMe<sub>3</sub>의 P와 탄소간의 신축진동 흡수띠, ν<sub>P-Me</sub>가 930 cm<sup>-1</sup>의 흡수띠로 확인하였다. 또한 <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR 스펙트럼에서도 -6.22 ppm(내부기준, PPh<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)에서 단일선이 얻어진 것으로 PMe<sub>3</sub>이 *trans*-배향<sup>20</sup>을 하고 있음을 알게 되었다.

이렇게 합성된 *trans*-PdEt<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>에 A, B, C를 직접 반응시켰더니 팔라듐이 갖고 있는 하전(+2)에

영향을 받아  $\pi$ -산 리간드가 배워된 착물이 얻어지지 않으므로 아세톤 용액중에서 *trans*-PdEt(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>에 styrene을 반응시켜 styrene이 배워된 팔라듐(O) 착물, Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(styrene)을 합성하여 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼<sup>10</sup>으로 확인하고, 출발물질로 사용하였다.

Fig. 1에는 Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(styrene)에 methacrylic acid(A)를 반응시켜 얻어진 착물의 IR 스펙트럼이며 각각의 특성 피이크에 대하여서는 Table 1에 나타내었다. 생성된 착물(1)에서는 O-H의 신축진동 흡수띠,  $\nu_{O-H}$ 가 3300 cm<sup>-1</sup>에서 나타나고<sup>21</sup> C=O의 신축진동 흡수띠,  $\nu_{C=O}$ 는 1610 cm<sup>-1</sup>에 나타났으며, C=C의 신축진동 흡수띠,  $\nu_{C=C}$ 는 유리된 불포화카르복실산에서 보인  $\nu_{C=C}$  흡수띠보다 약간 낮은 파수에 이동되어 1550 cm<sup>-1</sup>에서 나타났고, 아울러 PMe<sub>3</sub>의 P와 탄소간의 신축진동 흡수띠,  $\nu_{P-Me}$ 가 960 cm<sup>-1</sup>에서 얻어졌다. 그리고 crotonic acid가 배워된 착물(2)

에서도 유사성을 발견하였다. 이러한 사실은 PdEt<sub>2</sub>(PMePh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>에 styrene이나 ethylmethacrylate을 반응시켜 얻어진 생성물과 tricyclohexylphosphine의 존재하에서 Ni(COD)<sub>2</sub>에 acrylic acid를 반응시켜 얻어진 생성물의 IR 스펙트럼 자료<sup>10,16a</sup>와 비교한다면 methacrylic acid와 crotonic acid에 존재하는 -COOH기의 산소가 팔라듐에 직접 배워하지 않고 C=C가 팔라듐(O)에 배워되어  $\pi$ -결합 형태를 갖게 됨을 알 수 있었고, Ni(II)의 경우에는 다른 현상을 보였다<sup>17</sup>. 그러나 3-butenic acid가 배워된 팔라듐(II) 착물(3-a)(Fig. 1, Table 1)에서는 3300 cm<sup>-1</sup>에서  $\nu_{O-H}$ 와 1550 cm<sup>-1</sup>에서  $\nu_{C=C}$ 는 보이지 않았지만 1600 cm<sup>-1</sup>에서는  $\nu_{C=O}$ 가 나타났다. 이 현상은 불포화카르복실산에 있는 -COOH의 산소원자에 대한 알짜 전하값<sup>22</sup>을 보면 methacrylic acid와 crotonic acid에 비하여 3-butenic acid에 있는 -COOH기의 수소가

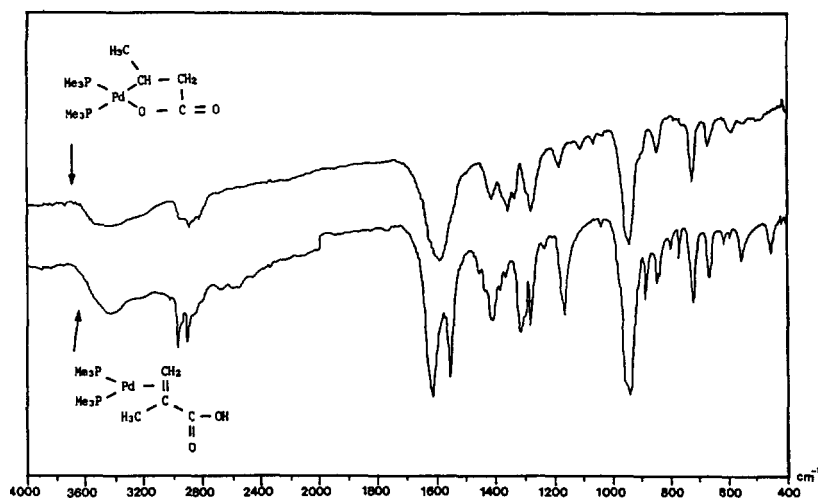


Fig. 1. IR spectrum of Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)COOH and (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>COO.

Table 1. IR spectral data of the free ligands and Palladium(O, II) complexes (KBr disk cm<sup>-1</sup>)

Free ligands/Pd-complexes	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{P-Me}$	$\nu_{O-H}$	$\Delta \nu_{C=O}^a$	$\Delta \nu_{C=C}^a$	Ref.
CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )COOH	1700	1640		3300			
Pd(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )COOH	1610	1550	960	3300	-90	-90	
CH(CH <sub>3</sub> )CHCOOH	1700	1650		3300			
Pd(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )COOH	1610	1550	960	3300	-90	-100	
(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PdCH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COO	1590		960		-110		19

<sup>a</sup> $\Delta \nu = \nu_{\text{complexed}} - \nu_{\text{free}}$

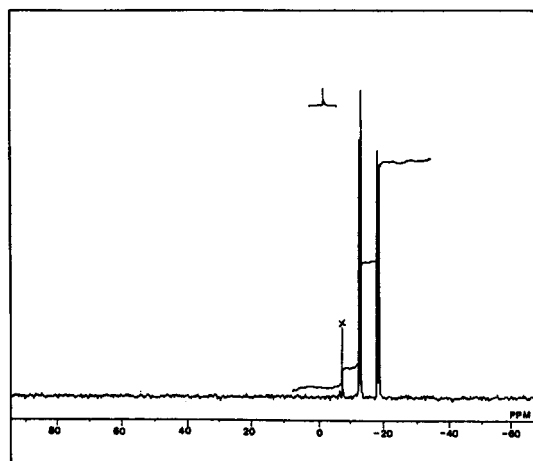


Fig. 2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of  $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$  (X: impurity).

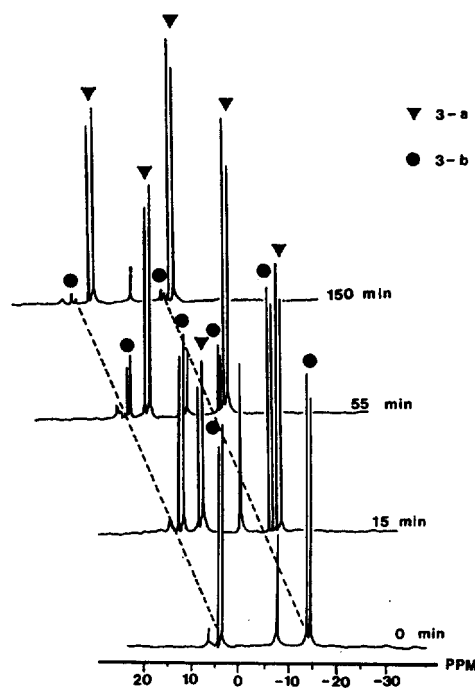


Fig. 3.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the reaction mixture of 3-butenic acid with  $\text{Pd}(\text{CH}_2=\text{CHPh})(\text{PMe}_3)_2$  generated in situ from  $\text{PdEt}_2(\text{PMe}_3)_2$  and styrene at  $-70^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .  $\blacktriangledown$ : 3-a,  $(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}$ ,  $\bullet$ : 3-b,  $(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ .

떨어지면서 산소가 팔라듐(II)에 배위되어 Ni(II)의 경우와 동일하게<sup>18</sup> metallacycloester가 생성되었다

Table 2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR data of the Palladium(O, II) complexes

Pd-complexes	$\delta/\text{ppm}$	Ref.
$\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	-13.2	
	(d, $J_{\text{P-P}}=25$ Hz)	
	-19.6	
	(d, $J_{\text{P-P}}=25$ Hz)	
$(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}$	-0.2	19
	(d, $J_{\text{P-P}}=39$ Hz)	
	-15.7	
	(d, $J_{\text{P-P}}=39$ Hz)	
$(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$	+4.9	19
	(d, $J_{\text{P-P}}=42$ Hz)	
	-14.2	
	(d, $J_{\text{P-P}}=42$ Hz)	

\*ppm referenced from external  $\text{PPh}_3$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ).  
\*\*The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR signal of  $\text{PPh}_3$  appears ca. 6.0 ppm downfield from that of 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

고 생각된다. 이러한 사실은 X-선 결정구조 해석에서 밝혀진 자료<sup>19</sup>와도 일치함을 알 수 있다.

Fig. 2에는 methacrylic acid가 팔라듐(O)에 배위된 착물의  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR 스펙트럼 자료인데  $-13.2$ 와  $-19.6$  ppm에서 각각 이중선이 얻어지는 것으로 보아서  $\text{PMe}_3$ 가 *cis*형 착물임을 알 수 있었으며<sup>16a,19</sup> crotonic acid에서도 동일성을 보였다. 아울러  $J_{\text{P-P}}$ 값은 3-butenic acid가 배위되어 metallacycloester 형태를 이룬 경우(Table 2)와 비교하면 상관성을 보이면서 낮은 주파수 값을 나타내고 있다.

Fig. 3 및 Table 2에서는  $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2(\text{styrene})$ 에 3-butenic acid를 반응시켜 생성된 착물에 대한  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR 스펙트럼으로서 저온( $-40^\circ\text{C}$ )에서는  $+4.9$  및  $-14.2$  ppm에서 doublet 피크가 보였으나 시간이 지나 실온으로 감에 따라  $-0.2$  및  $-15.7$  ppm으로 자리 이동된 현상을 보였다. 실온에서 얻어진 피크는 X-선 결정구조 해석에서 3-butenic acid가 팔라듐(II)에 배위되어 5원 킬레이트 고리를 형성하는  $(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}$ (3-a)의 자료와 일치하고, 온도 및 시간변화에 따라 고리 수축 반응<sup>18,19</sup>이 일어난다는 사실을 고려한다면 저온에서 생성된 착물(3-b)은 3-butenic acid가 팔라듐(II)에 배위되어 6원 킬레이트 고리를 형성하며  $\text{PMe}_3$ 는 *cis*-형태로 배위되었음을 알 수 있었다. 저온과 실

Table 3.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR data of the Palladium(O, II) complexes ( $\delta/\text{ppm}$ )

Pd-complexes	$\text{C}_\alpha$	$\text{C}_\beta$	$\text{C}_\gamma$	$\text{C}_\delta$	Ref.
$\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	61.5(d)	45.8(dd) ( $J_{\text{C-H}}=157.0$ Hz)	19.8 ( $J_{\text{C-H}}=126.1$ Hz)	179.4(t)	
$(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}$	33.1(dd) ( $J_{\text{C-H}}=136.4$ Hz)	22.4(q) ( $J_{\text{C-H}}=127.0$ Hz)	48.3(t) ( $J_{\text{C-H}}=125.0$ Hz)	183.4(broad)	19
$(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$	25.1(t) ( $J_{\text{C-H}}=125.2$ Hz)	27.5(t) ( $J_{\text{C-H}}=125.2$ Hz)	39.1(t) ( $J_{\text{C-H}}=124.1$ Hz)	179.2	19

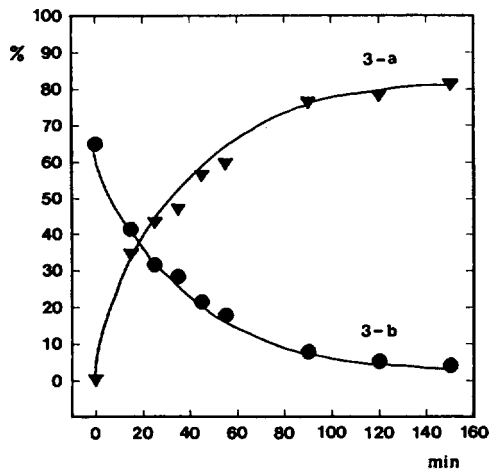
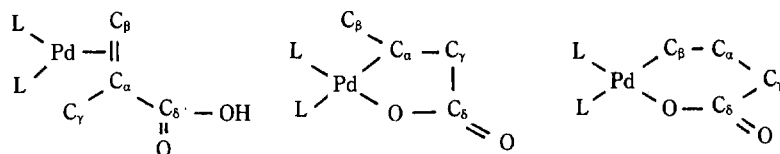


Fig. 4. Relative yield of  $(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}$  (3-a) and  $(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$  (3-b) by  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum intensity.

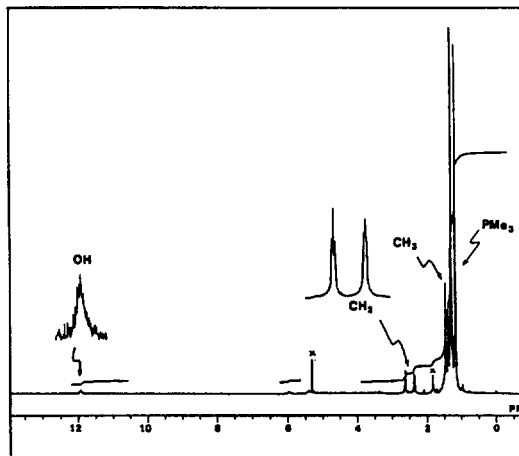


Fig. 5.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of  $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ .

에서 생성된 착물에 대한  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 스펙트럼 자료(Table 3)에서도 구조에 대한 특성은  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR 자료와 동일성을 보였다.

Fig. 4에서는 저온에서 생성된 착물(3-b)이 시간이 경과되어 실온으로 온도가 상승함에 따라 생성물(3-a)로 변하고 있음을  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR 자료(Fig. 3)에 따라 도식화한 것이다.

Fig. 5에서는 methacrylic acid가 배위된 팔라듐(O) 착물에 대한  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼이다.  $\text{PMe}_3$ 는 1.1 ppm 근처에서 두 개의 doublet로 나타나고, methacrylic acid에 존재하는  $\text{CH}_3$ 는 1.5 ppm에서 dou-

plet,  $\text{CH}_2$ 는 2.35와 2.67 ppm에서 각각 triplet로 나타났다. 아울러  $\text{CH}_2$ 에 존재하는 proton은 자유 리간드인 methacrylic acid에 비하여 크게 높은 장으로 이동되었음을 알 수 있고, 이러한 현상은 팔라듐(O)에서 강한  $\pi$ -반개 전자를 받음으로서 proton의 전자 밀도가 증가되었다는 사실<sup>10,23,24</sup>로 설명되어진다. 또한 3-butenoic acid가 팔라듐(II)에 배위되어 metal-lacycloester를 형성한 경우에는 O-H 피이크가 나타나지 않았으나 12 ppm 근처에서 O-H 피이크가 broad하게 나타나는 것으로 보아 methacrylic acid는 팔라듐(O)에  $\pi$ -결합으로 되었음을 알 수 있다.

Fig. 6과 Table 3은 methacrylic acid가 배위된

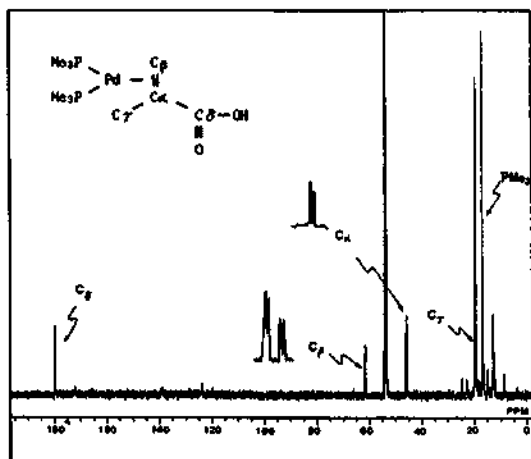


Fig. 6.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of  $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ .

팔라듐(O) 착물의  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR 스펙트럼이다. 배위된 methacrylic acid의  $\text{C}_\alpha$  탄소는  $45.8 \text{ ppm}(J_{\text{C-P}}=27.5 \text{ Hz})$ ,  $\text{C}_\beta$ 는  $61.5 \text{ ppm}(J_{\text{C-P}}=18.9 \text{ Hz})$ 에서 나타났는데 free 상태와 비교하면 크게 높은 장으로 이동한 것을 알 수 있었다<sup>23,24</sup>. 이러한 현상은 역시 팔라듐(O)에서 강한  $\pi$ -반계 현상이 작용한 것이다. 유리리간드와 팔라듐(O)에 배위된 불포화카르복실산의 올레핀에 있는  $\alpha$ 와  $\beta$  탄소의 HOMO와 LUMO값으로 보아도 methacrylic acid와 crotonic acid에서는  $\pi$ -반계 현상은 3-butenic acid에 비하여 강하게 작용하였음을 알 수 있었고, 또한 올레핀의  $\alpha$ 와  $\beta$  탄소의 Net charge 값으로도 같은 현상이 나타남을 알 수 있었다<sup>25</sup>. 그러나  $\text{C}_\gamma$  탄소는  $19.8 \text{ ppm}$ 에서 나타나고 크게 이동되지 않았으며  $\text{C}_\delta$  탄소는  $179.4 \text{ ppm}(J_{\text{C-P}}=8.3 \text{ Hz})$ 에서 나타났다. 한편, Gate decoupling시킨  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR 자료에서 각각의  $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$ ,  $\text{C}_\gamma$ ,  $\text{C}_\delta$  탄소는 hybridization에 따라 서로 다른 C-H 간의 coupling constant를 나타내는데  $\text{C}_\gamma$  탄소의  $J_{\text{C-H}}$ 는  $126 \text{ Hz}$ 인데 비하여  $\text{C}_\beta$  탄소의  $J_{\text{C-H}}$ 는  $157 \text{ Hz}$ 로 나타났다. Table 3의 자료에서 알 수 있듯이  $\text{sp}^3$  혼성 탄소의 경우에 나타나는  $120\sim 130 \text{ Hz}$ 의  $J_{\text{C-H}}$ 값을 고려한다면  $\text{C}_\gamma$  탄소는  $\text{sp}^3$  혼성화되어 있고 methacrylic acid의  $\text{C}_\beta$  탄소( $\text{CH}_2$ )는 팔라듐(O)에  $\text{C}=\text{C}$ 가  $\pi$ -결합을 이루면서  $\text{sp}^2$  혼성화가 되어 있음을 알 수 있다<sup>25</sup>.

이상과 같은 분광학적 자료에 따라 methacrylic acid와 crotonic acid는 팔라듐(O)에  $\pi$ -결합 형태로 배위되었고, 3-butenic acid는 팔라듐(II)에 배위되어 metallacycloester가 형성되었다고 생각된다.

## 실 험

### 사용된 기기

합성된 생성물의 C, H 함량은 Yanagimoto C.H.N. auto corder type MT-2를 사용하였으며, IR 스펙트럼은 Hitachi Model 295 IR spectrometer를 사용하여 KBr disk법으로  $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  범위에서 측정하였다. 그리고  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  및  $^{31}\text{P}$ -NMR 스펙트럼은 JEOL FX-100 그리고 GX-500 spectrometer로써 측정하였다.

### 화합물의 합성

모든 용매는 정제된 질소기류 중에서 일반적인 방법으로 정제하여 사용하였으며, 시약류는 Tokyo Kasei Co. Ltd.의 특급 제품을 정제하지 않고 사용하였다. 그리고 모든 실험은 Schlenk Technique에 의해서 정제된 질소기류하에서 진행하였다.

**출발물질.**  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ <sup>26</sup>와  $\text{Pd}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ <sup>27</sup>는 알려진 방법에 따라 합성하였고, *trans*- $\text{PdEt}_2(\text{PMe}_3)_2$ 의 합성은 문헌<sup>28</sup>에 따라 ether 용매에서  $\text{Al}_2\text{Et}_3(\text{OEt})_3$  촉매하에서  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ <sup>29</sup>와  $\text{PMe}_3$ 를  $-70^\circ\text{C}$ 에서 가한 후  $0^\circ\text{C}$ 에서 약 12시간 반응시켜 흰색 결정을 얻었다. 얻어진 화합물은 공기중에서는 대단히 불안정하였으며, 그 순도는 분광학적 자료(IR,  $^{31}\text{P}$ -NMR)에 따라 확인하였다.

**$\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 의 합성.**  $20 \text{ ml}$  Schlenk관에 *trans*- $\text{PdEt}_2(\text{PMe}_3)_2$  ( $7.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ )를 아세톤 용액( $4.0 \text{ ml}$ )에 녹이고, styrene( $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ )과 혼합하여  $30^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 반응시켰더니 옅은 황색 용액으로 변하였다. 이때 생성된 용액은  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼의 자료<sup>10</sup>에 따라 styrene이 배위된 팔라듐(O) 착물,  $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2(\text{styrene})$ 임을 확인하고 진공 시스템에서 용매를 완전히 증발시킨 다음 디에틸에테르( $3 \text{ ml}$ )에 다시 녹여,  $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 의 methacrylic acid를 혼합하여 실온에서 1시간 동안 반응시켰더니 옅은 황색 결정이 생기기 시작하였으나 냉장고에 넣어 24시간 방치하였다. 생성된 옅은

황색 결정을 질소기류 중에서 분리하였다. 얻어진 착물은 공기중에서 대단히 불안정하였다. 수득율 64%, Anal. Found: C, 34.78; H, 7.21%. Calcd(C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd): C, 34.85; H, 7.02%.

**Pd(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH(COOH)의 합성.** 20 ml Schlenk관에 *trans*-PdEt<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(8.6×10<sup>-4</sup> mol)를 아세톤(4 ml) 용액중에 녹이고, 여기에 다시 styrene(4.0×10<sup>-4</sup> mol)과 혼합하여 30°C 오일 중탕에서 6시간 동안 반응시켰더니 옅은 황녹색 용액으로 변하였고, 진공 시스템에서 용매를 완전히 증발시켰다. 다시 THF 용액(4 ml)에 녹이고, 9.4×10<sup>-3</sup> mol(0.08 g)의 crotonic acid를 혼합하여 실온에서 20시간 반응시켰으나 결정이 석출되지 않았으므로 용매를 증발시키고 다시 디에틸에테르(10 ml)를 넣었더니 옅은 황색 침전이 생겼다. 생성된 옅은 황색 결정을 질소기류 중에서 분리하였다. 역시 얻어진 착물은 공기중에서 대단히 불안정하였다. 수득율 60%, Anal. Found: C, 34.48; H, 7.60%. Calcd (C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd): C, 34.85; H, 7.02%.

**(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>COO(3-a) 및 (PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PdCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO(3-b)의 합성.** (3-a): 20 ml Schlenk 관에 *trans*-PdEt<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(9.0×10<sup>-4</sup> mol)를 아세톤(4 ml)에 녹이고, 여기에 다시 styrene(4.0×10<sup>-3</sup>)과 혼합하여 30°C의 오일 중탕에서 6시간 반응시켰더니 옅은 황녹색의 용액으로 변하였다. 진공 시스템에서 용매를 완전히 증발시킨 후 다시 THF(4 ml)에 녹이고 9.9×10<sup>-4</sup> mol의 3-butenic acid를 혼합시켰더니 옅은 황색으로 변하였고 실온에서 24시간 동안 반응시켜도 결정이 석출되지 않으므로 용매를 반으로 농축하여 냉장고에 넣어두었으나 역시 결정이 얻어지지 않았다. 여기서 디에틸에테르를 가하였더니 1주일 후에 황색 결정이 석출되었다. 얻어진 결정을 질소기류 중에서 분리하였으며, 공기중에서 대단히 불안정하였다. 수득율 30%, Anal. Found: C, 35.36; H, 7.29%. Calcd(C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd): C, 34.85; H, 7.02%.

(3-b): 3-a와 동일한 방법으로 20 ml Schlenk 관에 *trans*-PdEt<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(5.0×10<sup>-4</sup> mol)를 아세톤(2 ml)에 녹이고 styrene(2.0×10<sup>-3</sup> mol)과 혼합하여 -40°C에서 7시간 반응시켜 용매를 증발시킨 후 -40°C에서 dichloromethane에 다시 녹여 3-butenic

acid(5.0×10<sup>-3</sup> mol)를 반응시킨 다음 결정을 얻으려고 하였으나 어려웠으며 <sup>31</sup>P-NMR 스펙트럼으로써 (3-a)와는 다른 물질이 생성되었음을 확인하였다.

본 연구는 한국과학재단(91~92)의 연구비 지원에 의하여 수행된 바 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

1. J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, and R. G. Finke, "Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry", University Science Books, Mill Vally California (1987).
2. A. Yamamoto, "Organotransition Metal Chemistry, Fundamental Concepts and Applications", John Willey & Sons (1986).
3. C. A. McAuliffe and W. Levason, "Phosphine, Ar-sine, and Stibine Complexes of the Transition Elements", Elsevier Scientific Pub. Company, Oxford and New York (1979).
4. C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1975).
5. S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, M. Naruto, and K. Ataka, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3180 (1973).
6. J. Tsuji, "Organic Synthesis with Palladium Compounds", Springer-Verlag, West Berlin (1979).
7. R. F. Heck, "Palladium Reagents in Organic Synthesis", Academic press, New York (1985).
8. R. van der Linde and R. O. De Johgh, *Chem. Commun.*, 563 (1971).
9. C. A. Tolman, W. C. Seidel, and D. H. Gerlach, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2669 (1972).
10. F. Ozawa, T. Ito, Y. Nakamura, and A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **168**, 375 (1979).
11. a) M. J. S. Dewar and G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 783 (1979); b) N. Rösch and R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **13**, 2656 (1974).
12. a) T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault, and D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3801 (1979); b) C. A. Tsipis, *Coord. Chem. Rev.*, **108**, 163 (1991).
13. a) B. Åkermark, M. Almemark, J. Almlöf, J. Bäckvall, B. Ross, and A. Støgaard, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4617 (1977); b) K. Kitaura, S. Sakaki, and K. Morokuma, *Inorg. Chem.*, **20**, 2292 (1981).
14. T. Ziegler and A. Rauk, *Inorg. Chem.*, **18**, 1558

- (1979).
15. A. Nakamura, Shokubai (Catalyst), **17**, 81 (1975).
  16. T. Yamamoto, K. Igarashi, J. Ishizu, and A. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 554 (1979);  
b) T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya, and A. Yamamoto, *ibid.*, **102**, 7448 (1980).
  17. K. Sano, T. Yamamoto, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2741 (1984).
  18. a) K. Sano, T. Yamamoto, and A. Yamamoto, *Chem. Letters (Japan)*, 695 (1982); b) K. Sano, T. Yamamoto, and A. Yamamoto, *ibid.*, 941 (1984);  
c) T. Yamamoto, K. Sano, and A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1092 (1987).
  19. a) K. Osakada, M. K. Doh, F. Ozawa, and A. Yamamoto, *Organometallics*, **9**, 2197 (1990); b) A. Yamamoto, F. Ozawa, K. Osakada, L. Hwang, T. I. Son, N. Kawasaki, and M. K. Doh, *Pure and Appl. Chem.* **63**(5), 687~696 (1991).
  20. H. Nakazawa, F. Ozawa, and A. Yamamoto, *Organometallics*, **2**, 241 (1983).
  21. K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4nd Ed., John Wiley & Sons (1986)
  22. M. K. Doh, B. K. Kim, M. J. Jung, Y. D. Song, and B. K. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **37**(4), 431 (1993).
  23. T. Yamamoto, J. Ishizu, S. Komiya, Y. Nakamura, and A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **171**, 103 (1979).
  24. H. Kurozawa, T. Majima, and N. Asada, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6996 (1980).
  25. M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie", 2nd Ed. (1989).
  26. a) L. Malatesta and M. Angoletta, *J. Chem. Soc.*, 1186 (1957); b) D. R. Coulson, "Inorg. Synth", **13**, 121 (1972).
  27. K. Kudo, M. Hidai, and Y. Uchida, *J. Organomet. Chem.*, **33**, 393 (1971).
  28. T. Ito, H. Tsuchiya, and A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1319 (1977).
  29. "日本化学會 新實驗化学講座(8), 無機化合物 合成 (III)", p. 1578. 丸善(1977).