

포스핀류가 배워된 팔라듐 착물에 의한 불포화카르복실산의
카르보닐화고리 반응 (제 2 보).
불포화카르복실산이 배워된 팔라듐(O, II)
착물에 관한 이론적 연구

鄒命基* · 金華坤[†] · 丁孟浚 · 宋寧大 · 朴柄珏

영남대학교 이과대학 화학과

[†]경상대학교 사범대학 화학교육과

(1992. 11. 4 접수)

Carbonylative Cyclization of Unsaturated Carboxylic Acids
by Palladium Complexes with Phosphines (II)
Theoretical Studies on Palladium(O, II) Complexes
of Unsaturated Carboxylic Acids

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 660-701, Korea

(Received November 4, 1992)

요 약. Acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid(A 그룹), 또는 3-butenic acid, 4-pentenoic acid(B group) 등이 배워된 bis(trimethylphosphine) 팔라듐(O) 착물에서 π - 및 metallacycle의 안정한 구조와 반응성을 분자역학법과 확장분자궤도함수법으로 조사하였다. 올레핀의 HOMO 및 LUMO 계수가 큰 A 그룹 리간드는 π -착물이 안정화되고, LUMO 계수가 상대적으로 적은 B 그룹 리간드는 금속함유고리 화합물이 안정하였으며, 특히, 3-butenic acid에서는 6원고리 화합물보다 메틸기를 갖는 5원고리 화합물이 더 안정함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. The structure and reactivity of π - and metallacycle form in the bis(trimethylphosphine) palladium(O) complexes with acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid(A group) and 3-butenic acid, 4-pentenoic acid(B group) have been investigated by Molecular Mechanics and Extended Hückel Molecular Orbital method. The calculation shows that A groups with large value of frontier electron density of HOMO and LUMO produce π -complexes instead of metallacycle. But B groups with small value of frontier electron density of LUMO, especially 3-butenic acid, form stable metallacycle. Moreover the methyl-substituted five-membered compared with the six-membered metallacycle is energetically stable conformation.

서 론

올레핀류에서 알데히드를 합성한 Wacker¹ 과정이 알려진 이후, 올레핀류가 배워된 팔라듐(O, II) 착물

이 수소첨가반응, 탄소-탄소 짝지움반응 및 카르보닐화 반응 등에서 전구물질 또는 균일촉매계로서의 가치가 인정되면서, 그 연구가 활발히 진행되어 왔

다². 특히, 불포화카르복실산이 배워된 전이금속 착물에 관한 실험연구로서 Ozawa 등³은 치환된 올레핀류와 3차 포스핀류가 배워된 팔라듐(O) 착물인 $[Pd(olefin)(PMePh_2)_2]$ (olefin = styrene, ethylmethacrylate, methylmethacrylate, methylacrylate, methacrylonitrile과 dimethylmalonate)을 합성하여 중심금속과 올레핀간의 π -결합 특성을 조사한 바 있다. Yamamoto 등⁴은 포스핀류가 배워된 니켈(O) 착물에 불포화카르복실산이나 아미드류를 반응시켜 얻어진 생성물은 π -착물과 금속함유고리 화합물(metallacycle)형인 cycloester 및 cycloamide가 얻어지며, 이들간에는 상호변환이 이루어진다는 것을 올레핀류의 β 탄소의 전자밀도로 설명하였다. 또한 올레핀이 배워된 여러가지 전이금속 착물의 구조와 촉매반응 메커니즘에 대한 이론적 연구는 VIII(10)족(Ni, Pd, Pt)과 IB(11)족(Cu, Ag, Au) 금속들의 올레핀 착물을 대상으로 EHMO⁵, CNDO 형태의 SCF-MO⁶, ab initio⁷ 방법으로 많이 연구되고 있다. Tatsumi 등⁸은 d^8 -유기 전이금속 착물로서 $Pd(CH_3)_2(PH_3)_2$ 을 모델로 하여 환원성 제거반응 메커니즘을 EHMO법으로서 조사한 바 있으며, Hoffmann⁹은 유기 또는 무기분자(L=CO, C₂H₄, NR₂, CH₂R, C_f)가 배워된 ML_n (M=Fe, Co, Cr, Ru 등)형 착물에서 금속의 궤도함수와 리간드 궤도함수간의 상호작용을 조사함으로써 ML_n 형 분자의 재배열 특성을 이론적으로 연구하였다. Chu 등¹⁰은 몇 가지 헥테로고리전이금속 착물의 기하학적 배열상태에 관한 이론적 연구로서 5원고리 화합물인 $(C_4H_4X_2)M$ (X=P, As, Sb; M=Fe, Co, V)와 6원고리 화합물인 $(C_5H_6B)_2M$, $(C_5H_5N)_2M$ (M=Fe, Co, Ni)의 안정성을 EHMO법으로 연구하였다. 아울러 Hay¹¹는 $PdCl_3(C_2H_4)^-$ 와 $PtCl_3(C_2H_4)^-$ 에서 금속-올레핀간의 π -결합 특성과 구조를 ab initio 방법으로 조사하였고, Ziegler 등¹²은 금속과 ethylene간의 결합에서 σ -주계와 π -받계의 효과를 이론적으로 규명하였다.

본 연구에서는 불포화카르복실산(acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, 3-butenic acid, 4-pentenoic acid)의 카르보닐화고리 반응에서 균일촉매로 이용되는 3차 포스핀류가 배워된 팔라듐(O, II) 착물에 불포화카르복실산이 배워하였을 때 카르보닐화고리 반응의 중간체로 예상되는 π -착물 및 금

속함유고리 화합물의 안정한 구조와 반응성을 예측하기 위하여 분자역학(MM2)법과 확장분자궤도함수(EHMO)법으로 착물의 양자화학적 양측, 각 착물의 전체에너지, 각 원자의 알짜전하 및 올레핀의 HOMO, LUMO 프론티어 전자밀도를 계산하고, π -착물과 금속함유고리 화합물의 안정한 구조 및 반응성을 이론적으로 규명하였다.

계산

유리된 불포화카르복실산은 분자역학(MM2)법을

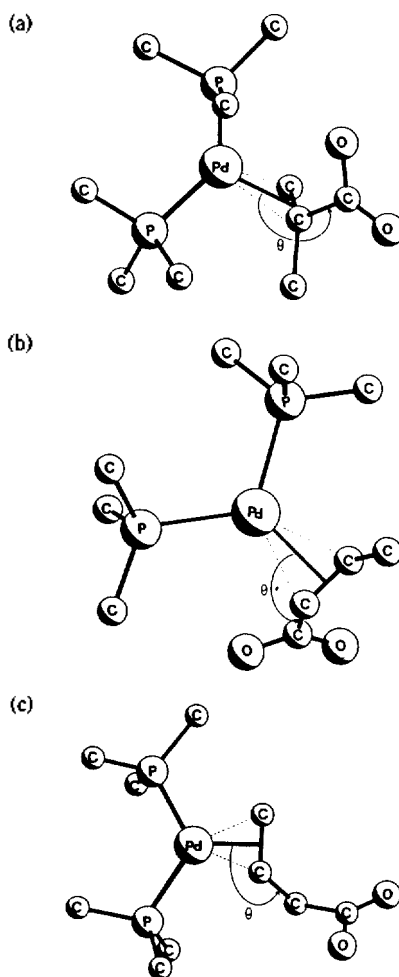


Fig. 1. Horizontal and vertical coordination for change of dihedral angle in the $Pd(PMe_3)_2$ -olefins complexes (olefin is methacrylic acid (a), crotonic acid (b), and 3-butenic acid (c)).

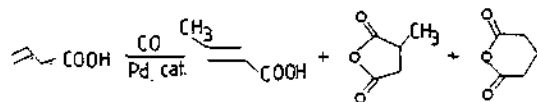
이용하여 최적화시키고 확장분자궤도함수(EHMO) 방법으로 계산하였다.

불포화카르복실산이 팔라듐(O) 착물에 배워된 π -착물의 결합길이, 결합각 등은 잘 알려진 π 착물의 값¹³을 이용하였으며, 금속함유고리 화합물에서 결합길이 및 결합각은 문헌 값^{14,16}을 이용하였다. 계산은 배워 가능한 이성질체를 예측하여 각각의 구조에 대하여 전체 에너지를 계산하고, 그 계산 값으로서 가장 안정한 형태를 결정하였다. 이렇게 하여 얻어진 배워 형태를 두고서, Fig. 1에서와 같이 올레핀의 두 탄소를 두 포스핀과 팔라듐이 이루는 평면에 수평과 수직면으로 놓고, 이면각(θ), 결합길이 이를 변화시켜가면서 분자역학법을 이용하여 최적화시키고 여기서 얻어진 좌표를 이용하여 EHMO 방법으로 계산하고 양자화학적 양을 얻었다. 계산에 사용한 각 원소의 쿨롱적분(Coulomb integral)과 공명적분(Resonance integral)의 파라메타는 문헌¹⁰의 값을 이용하였다.

결과 및 고찰

불포화카르복실산의 카르보닐화고리 반응에서 3차 포스핀류가 배워된 니켈(O, II) 및 팔라듐(O, II) 착물이 균일촉매로서 이용되며, 촉매와 불포화카르복실산의 종류에 따라 생성물에는 큰 차이가 있다. 특히 3-butenoic acid의 카르보닐화고리 반응에서 사용한 촉매의 종류에 따라서 생성물의 양에는 차이가 있으나, 모두 crotonic acid와 함께 아래와 같이 두 가지 형태 이성질체인 methylsuccinic anhydride와 glutaric anhydride가 얻어졌다^{15,16}(Scheme 1).

이들 불포화카르복실산의 카르보닐화고리 반응에서 팔라듐(O, II) 착물이 균일촉매로 작용하려면 불포화카르복실산이 먼저 팔라듐(O, II)에 배워되어야 한다. 즉, Pd(PMe₃)₂(styrene)에 3-butenoic acid(CH₂CHCH₂COOH)를 반응시키면 중간생성물을 거쳐 생성물(Scheme 1)이 얻어진다. 이때 가능한 중간생성물로는 올레핀이 팔라듐(O, II)에 배워된 π -착물과

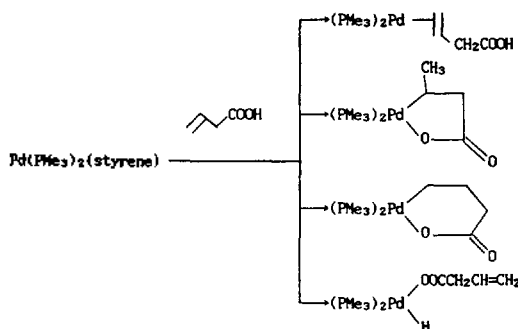


Scheme 1.

금속함유고리 화합물 및 산화첨가생성물이 가능하다 (Scheme 2).

Scheme 2의 반응에서 금속함유고리 화합물 자체가 카르보닐화고리 반응과정의 중간체로 작용하고, Pd 촉매하에서 3-butenoic acid의 카르보닐화고리 반응에서는 Scheme 1과 같은 생성물이 얻어진다고 생각된다. 그러나, 이러한 가능성은 불포화카르복실산의 종류에 따른 산도와 π -전자받게 능력에 크게 의존할 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 이들 불포화카르복실산의 카르보닐화고리 반응에서 포스핀이 배워된 팔라듐 착물에 의한 촉매반응 메카니즘을 추정하기 위하여 카르보닐화고리 반응 전구체로서 생성가능한 π - 및 금속함유고리 화합물의 양자화학적 양을 EHMO방법으로 계산하였다. 먼저 유리된 리간드로서 여러가지 카르복실산에서 올레핀의 α 와 β 탄소의 π -전자밀도와 알짜전하의 상대적인 값으로부터 배워능력을 비교하고자 한다. 사용한 불포화카르복실산은 acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid(A 그룹)와 3-butenoic acid, 4-pentenoic acid(B 그룹) 등을 선정하고, MM2방법으로 안정한 좌표를 얻어 EHMO방법으로 양자화학적 양 즉, 각 착물의 전체에너지, 각 원자의 알짜전하 및 올레핀의 HOMO와 LUMO 전자밀도를 계산하고 그 결과를 Table 1, 2와 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1과 Fig. 2에서 보인 바와 같이, α 와 β 탄소의 각각 HOMO 프론티어 궤도함수의 전자밀도 (이하 전자밀도)는 사용한 리간드에서 모두 0.5 이상이었으며, 이들 α 와 β 탄소의 값을 합한 C=C 올레핀의 π -전자밀도는 약간의 차이가 있으나 1.3 정도로서 π -전자주게 능력은 비슷하였다. 그러나 A



Scheme 2.

Table 1. Eigen vector and frontier electron density for the free ligands and palladium(O)-complexes

Groups	Free ligands	Eigen vector of HOMO		Eigen vector of LUMO		F_E^{HOMO}			F_N^{LUMO}		
	Pd-complexes	C_α	C_β	C_α	C_β	C_α	C_β	C=C	C_α	C_β	C=C
A	Acrylic acid	0.61	0.58	-0.36	0.69	0.74	0.67	1.41	0.25	0.95	1.20
	Methacrylic acid	0.57	0.61	-0.36	0.66	0.63	0.74	1.37	0.25	0.87	1.12
	[Pd(PMe ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃)COOH]	0.24	0.12	-0.34	0.53	0.11	0.03	0.14	0.23	0.57	0.80
	Crotonic acid	0.64	0.52	-0.30	0.69	0.81	0.53	1.34	0.18	0.96	1.14
	[Pd(PMe ₃) ₂ CH(CH ₃)CHCOOH]	0.14	0.30	-0.25	0.55	0.04	0.18	0.22	0.12	0.61	0.73
B	3-Butenoic acid	0.53	0.65	-0.34	0.28	0.55	0.83	1.38	0.23	0.16	0.39
	[Pd(PMe ₃) ₂ CH ₂ CHCH ₂ COOH]	0.37	0.12	-0.17	0.07	0.27	0.03	0.30	0.06	0.01	0.07
	4-Pentenoic acid	0.51	0.63	-0.24	0.27	0.52	0.79	1.31	0.11	0.14	0.25

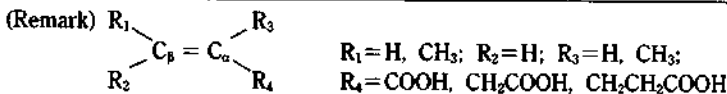
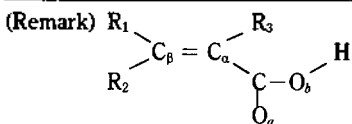


Table 2. Total energy and net charge of each atom for free ligands and palladium(O)-complexes

Groups	Free ligands	Total energy (eV)	Net charge				
	Pd-complexes		C_α (eV)	C_β (eV)	O_α (eV)	O_β (eV)	Pd (eV)
A	Acrylic acid	-536.55	-0.05	-0.04	-1.18	-0.73	
	Methacrylic acid	-642.32	0.05	-0.03	-1.18	-0.73	
	[Pd(PMe ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃)COOH]	-1682.35	-0.10	-0.23	-1.18	-0.77	0.12
	Crotonic acid	-642.43	-0.12	0.17	-1.19	-0.73	
	[Pd(PMe ₃) ₂ CH(CH ₃)CHCOOH]	-1682.99	-0.27	-0.14	-1.18	-0.77	0.17
B	3-Butenoic acid	-642.11	0.04	-0.19	-1.16	-0.71	
	[Pd(PMe ₃) ₂ CH ₂ CHCH ₂ COOH]	-1682.49	-0.19	-0.34	-1.14	-0.73	0.08
	4-Pentenoic acid	-747.90	0.03	0.19	-1.17	-0.71	



그룹(acrylic acid, methacrylic acid 및 crotonic acid)에서는 β 탄소의 LUMO 전자밀도 값이 α 탄소의 계산 값보다 크게 나타났으나 B 그룹에서는 반대 현상을 보여주었다. 또한 α 와 β 탄소의 LUMO 전자밀도는 COOH기가 올레핀에 직접 결합된 A 그룹에서는 올레핀의 β 탄소가 0.87~0.96 정도로 α 탄소의 0.18~0.25 정도보다 약 4배 정도 더 크게 나타났다. 즉, β 탄소의 LUMO의 전자밀도가 크게 나타난 현상은 메틸기의 영향보다도 α 탄소에 직접 결합된 COOH기의 효과를 받아 올레핀의 π -전자자

α 탄소쪽으로 이동된 것이라 볼 수 있고, 이러한 현상은 β 탄소에 π -전자를 받을 수 있는 능력이 클 것이라 생각된다. 그러나 B 그룹에서는 α 와 β 탄소의 각각 LUMO 전자밀도는 0.23 이하로서 π -전자받게 능력이 A 그룹 리간드에 비해 약한 것으로 볼 수 있다. HOMO와 LUMO의 전자밀도 값의 차이로부터 A 그룹은 π -전자주게와 받게 성질이 크게 작용하여 소프트산인 팔라듐(O, II)에 배위될 경우는 π -역결합 작용이 나타나 π -착물로서 안정화될 것이라 생각된다. 반면에 3-butenoic acid와 4-pentenoic

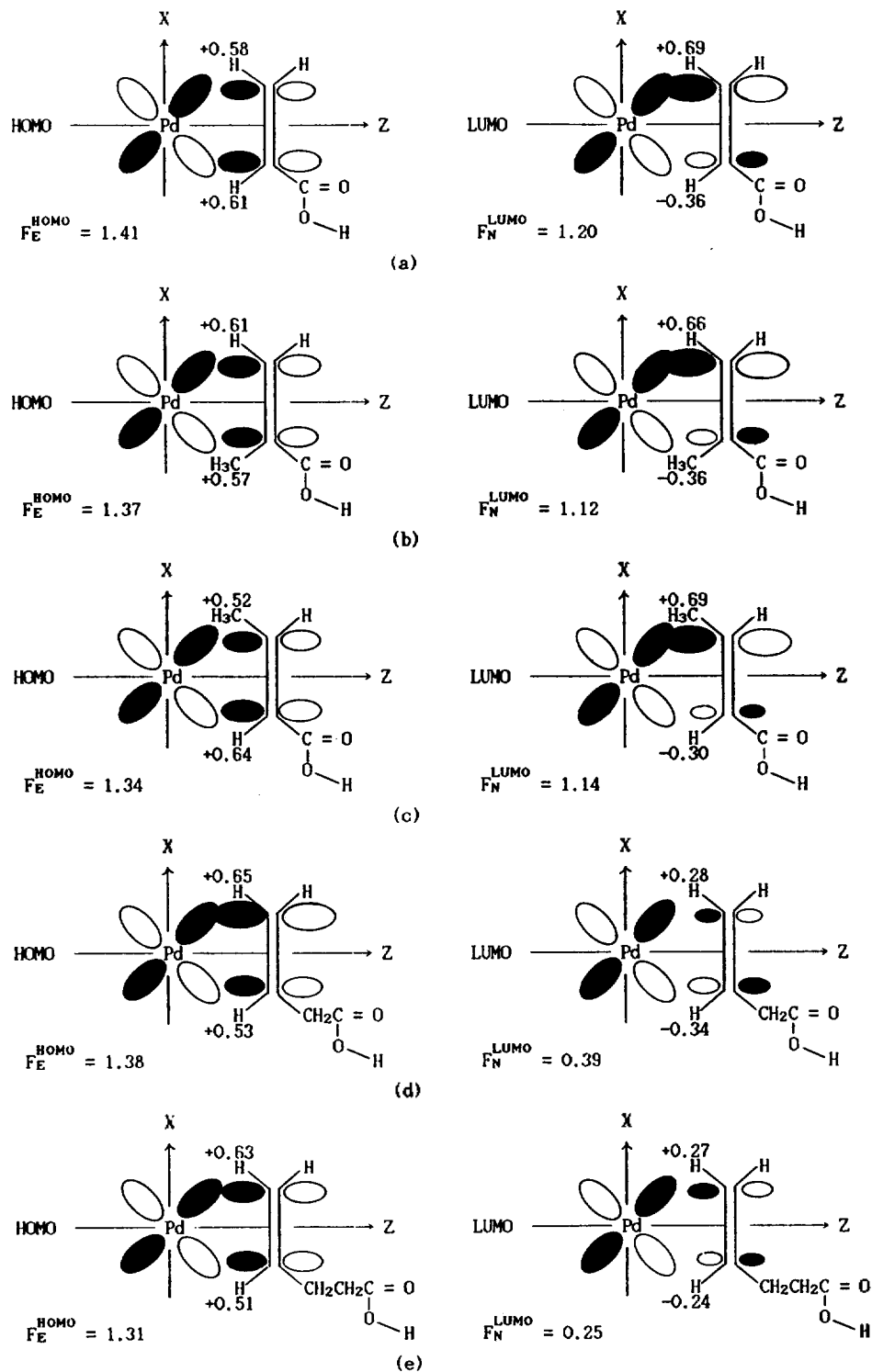


Fig. 2. Eigen vector and frontier electron density for free ligands (a) acrylic acid, (b) methacrylic acid, (c) crotonic acid, (d) 3-butenic acid, (e) 4-pentenoic acid.

acid는 π -주게 능력은 A 그룹과 비슷하나 반계 능력이 약한 것으로 보아 π -착물의 안정도는 다소 떨어질 것으로 생각된다. 또한 카르복실산에서 산성 수소가 결합된 산소의 알짜전하 값(Table 2)은 A 그룹에서는 모두 -0.73 정도이나 B 그룹에서는 -0.71 로서 B 그룹이 산성도가 큰 것을 알 수 있고, 이는 α 와 β 탄소 각각의 LUMO 전자밀도에서와 비슷한 경향성을 보여주었다.

이들 불포화카르복실산이 팔라듐(O)에 배위되어 π -착물을 형성할 경우 올레핀의 배향과 카르복실산의 위치에 따라서 몇 가지 형태의 이성질체를 예상할 수 있고, EHMO법으로 이들 이성질체의 양자화학적 양을 얻기 위해서는 먼저 가능한 형태를 모두 고려하여 최적화시키는 과정이 필요하다. 먼저, 리간드(crotonic acid)가 배위될 때는 다음과 같은 3가지(I, II, III) 이성질체를 생각할 수가 있다(Scheme 3).

계산 결과 I의 구조가 가장 안정하게 나타났고, II의 구조는 I의 구조에 비해 다소 안정성이 떨어졌다. III의 구조는 매우 불안정한 상태로 나타났다. 즉 II와 III의 구조의 가능성은 생각할 수 있으나, 계산 결과 전체에너지 값이 I보다 높게 나타났다. 특히 III의 *cis* 구조는 매우 높은 에너지 값이 나와서 불안정함을 알 수 있었다. 따라서 III과 같은 *cis* 구조로는 거의 배위되지 않을 것으로 생각된다. 이렇게 하여 결정된 I과 같은 이성질체를 두어서 분자역학법을 이용하여 Fig. 1에서와 같이 올레핀의 두 탄소를 두 포스핀과 팔라듐이 이루는 평면에 수평과 수직면으로 놓고, 이면각(θ), 결합길이를 변화시켜 가면서 얻어진 에너지 변환곡선으로부터 각 최소점에서 최적화 조건을 찾고 그 결과를 Fig. 3에 표시하였다.

전체에너지 A 그룹에서 $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ 에 methacrylic acid가 배위될 경우는 수직으로 배위된 경우가 수

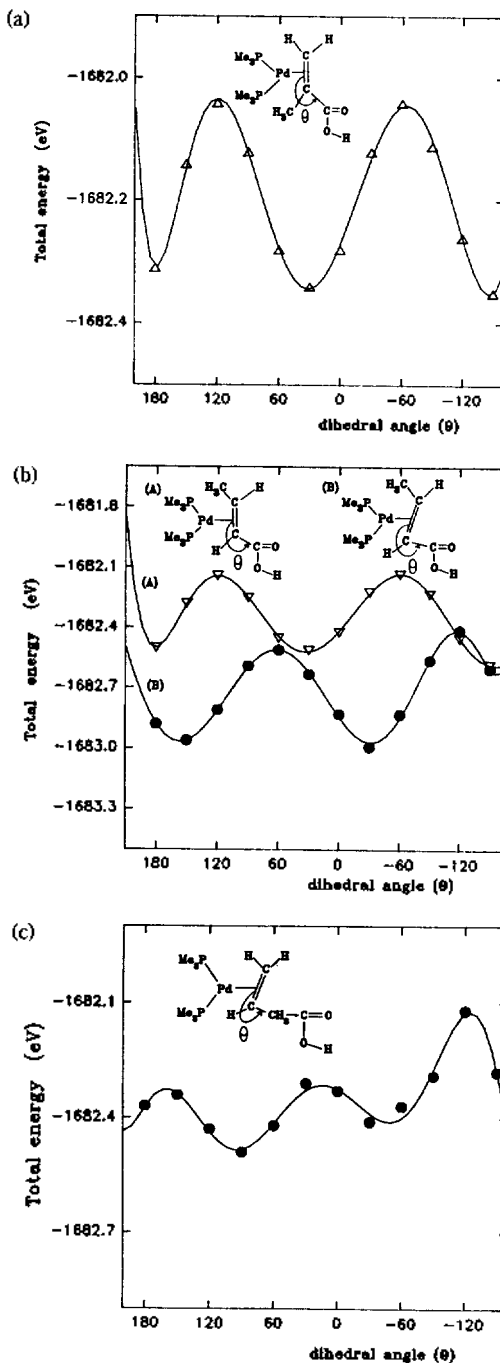
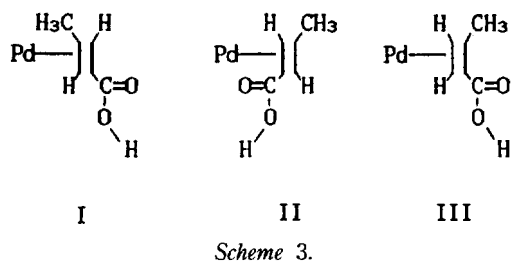


Fig. 3. Energy curve for change of dihedral angle of COOH group in $[\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{-olefin}]$ complexes (a) Vertical coordination of olefin for $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ -methacrylic acid, (b) Vertical and horizontal coordination in $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ -crotonic acid, (c) Horizontal coordination in $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ -3-butenoic acid.

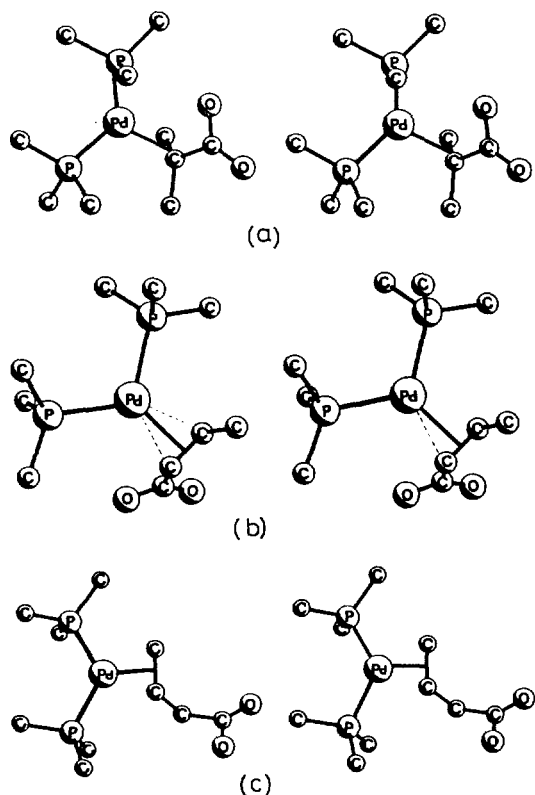


Fig. 4. Stereoview of the π -complexes. (a) $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, (b) $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CHCOOH}$, (c) $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2\text{-CH}_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$.

평으로 배워될 경우보다 더 낮은 에너지 값을 보여주었다(Fig. 3(a)). 이는 α 탄소에 치환된 메틸기와 카르복실기 때문에 수평면으로 놓일 경우 정전기적 반발이 크게 작용하여 수평보다는 수직으로 배워될 때가 더 안정함을 알 수 있다. 그러나 crotonic acid가 배워될 경우는 수평으로 배워될 경우가 수직으로 배워될 경우보다 더 낮은 에너지 값이 얻어졌다(Fig. 3(b)). 또한 B 그룹의 3-butenic acid가 배워될 때 역시 수평으로 배워될 때가 더 낮은 값을 보여주었다(Fig. 3(c)). 그러나 형태 이성질체의 변화에 따른 에너지 장벽은 모두 10 kcal/mole 이하인 것으로 보아 쉽게 변환될 수 있을 것으로 생각된다. 각 착물에서 이면각 변화에 따른 여러가지 가능한 형태 이성질체의 에너지 계산 결과 가장 안정한 구조의 입체그림을 Fig. 4에 나타내었다.

이들의 좌표계를 바탕으로하여 π -착물의 양자화

학적인 양, 즉 각 착물의 전체 에너지, 각 원자의 알짜전하 및 올레핀의 HOMO와 LUMO 전자밀도 값을 EHMO법으로 계산하고, 얻어진 값을 Table 1, 2와 Fig. 5에 나타내었다.

불포화카르복실산인 methacrylic acid, crotonic acid와 3-butenic acid가 팔라듐(O)에 배워되어 얻어진 π -착물은 구조 이성질체이고, 얻어진 π -착물 전체에너지 값(Table 2)을 비교해 보면, 올레핀의 배워 양상에 관계없이 crotonic acid가 가장 안정하였다. 그 중에서도 불포화카르복실산이 팔라듐(O)에 수직으로 배워되었을 때는 crotonic acid>methacrylic acid>3-butenic acid 순으로 얻어졌고, 이외는 달리 수평으로 배워되었을 경우는 crotonic acid>3-butenic acid>methacrylic acid 순으로 나타났다.

Methacrylic acid와 crotonic acid(A 그룹)가 배워된 착물에서 올레핀의 α 탄소와 β 탄소의 LUMO 전자밀도(Table 1)를 보면 β 탄소가 α 탄소에 비해 LUMO 전자밀도가 큰 것으로 보아 팔라듐(O)에 배워됨으로써 π -역제공을 받기 쉽고 동시에 π -결합의 특성도 갖게될 것이다. 이러한 현상은 $\text{Pd}(\text{Et})_2(\text{PMe}_3)_2$ 에 styrene을 반응시켜 생성된 팔라듐(O)착물, $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2(\text{styrene})$ 에 methacrylic acid와 crotonic acid를 반응시켰을 때에는 금속함유고리 화합물은 생성되지 않고 π -착물이 생성된다는 실험 사실과도 잘 일치한다¹⁵. 아울러 중심금속인 Pd의 알짜전하 값(Table 2)을 보면 A 및 B 그룹이 배워된 경우에서 거의 모두 0에 가까운 것으로 보아 비교적 안정한 π -결합이 이루어진다고 생각된다. 또한 π -착물에서 올레핀의 α , β 탄소의 알짜전하 값(Table 2)은 유리리간드(Table 2)와 비교한다면 π -착물에서는 음의 값으로 증가하였고, 그 중에서도 methacrylic acid가 팔라듐(O)에 배워되어 π -결합을 이룬 후 금속함유고리 화합물로 진행하려면 카르복실산의 수소원자가 해리되어 음의 알짜전하값이 큰 β 탄소에 공격하여야 할 것이지만, 이런 경우는 입체구조적으로 어렵다고 생각된다(Fig 6). 따라서 금속함유고리 화합물의 생성이 어렵다는 사실과 일치하였다.

한편 3-butenic acid의 경우에는 팔라듐(O)에 배워되어 π -착물을 이룬 다음 olefin의 α 와 β 탄소의 HOMO, LUMO 전자밀도(Table 1)를 고려한다면 σ -주게 능력은 A 그룹보다 우선적으로 작용할 것이나,

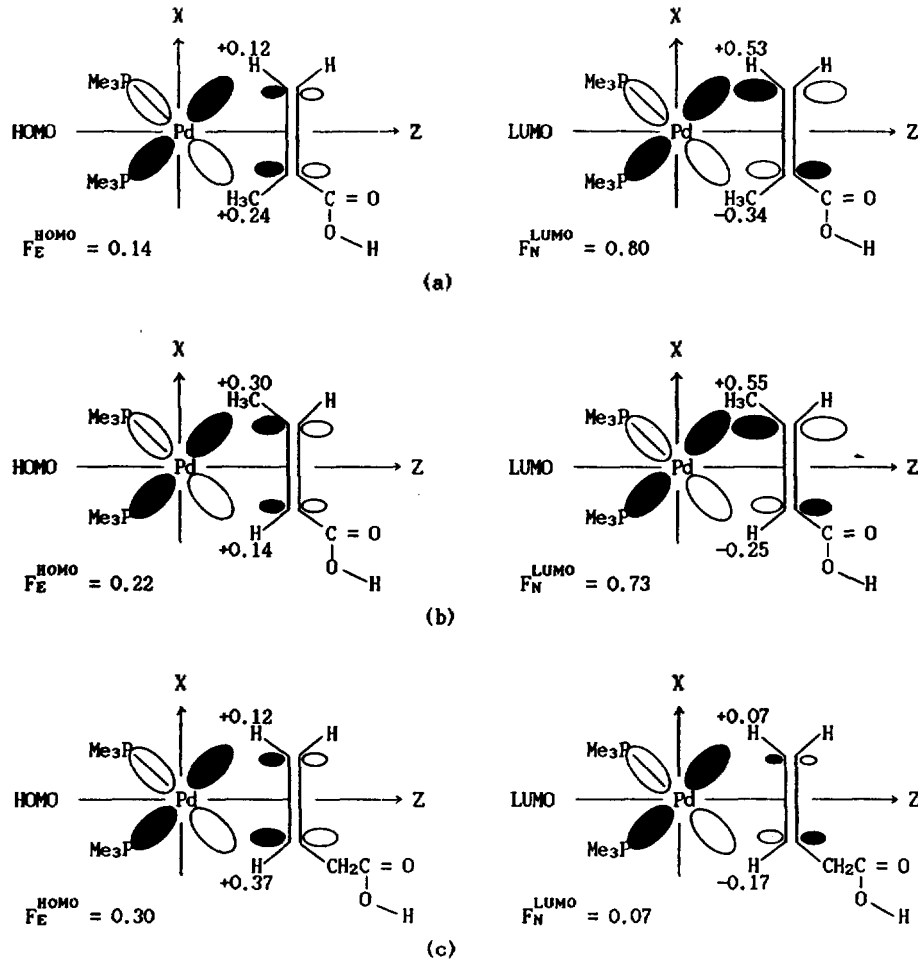


Fig. 5. Eigen vector and frontier electron density for free ligands in the π -complexes (a) $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ -methacrylic acid, (b) $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ -crotonic acid, (c) $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ -3-butenic acid.

π -반계능력은 크게 줄어들어 π -결합의 안정성이 약화되어 metallacycle의 가능성을 예측할 수 있다. 또한 카르복실산의 산성수소가 결합된 산소의 알짜 전하 값은 A 그룹에서는 -0.77 정도이나, B 그룹에서는 -0.73 정도의 값을 가진 것으로 보아 알짜 전하 값이 더 작을수록 산성도가 증가되므로 B 그룹에서 양성자의 해리가 더 쉽게 일어날 것으로 생각되고, 해리된 양성자의 공격방향에 따라 3종의 이성질체가 생성 가능하다(Fig. 7).

그러나 $\text{Pd}(\text{Et})_2(\text{PMe}_3)_2$ 에 styrene을 반응시켜 팔라듐(O) 착물인 $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2(\text{styrene})$ 에 3-butenic acid를 반응시켰을 때 π -착물의 생성을 확인하기는

어려웠으나, 금속함유고리 화합물, $(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}$ (5원고리)과 $(\text{PMe}_3)_2\text{PdCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ (6원고리)의 두 이성질체가 생성되기도 하였다¹⁶. 한편 올레핀의 α 와 β 탄소의 알짜전하(Table 2)을 고려하면 3-butenic acid의 β 탄소에 양성자가 공격하여 methyl기를 생성하면서 금속함유 5원고리 화합물로 더 쉽게 진행될 것으로 예상된다. 이러한 사실은 낮은 온도에서 3-butenic acid를 styrene이 배위된 팔라듐(O) 착물에 반응시켜 얻어진 생성물의 구조를 ^{31}P -NMR 스펙트럼으로 조사하였더니, 저온에서는 6원고리가 생성되었고 온도 상승변화에 따라 5원고리 화합물로 이성질화가 일어난다는 실험적

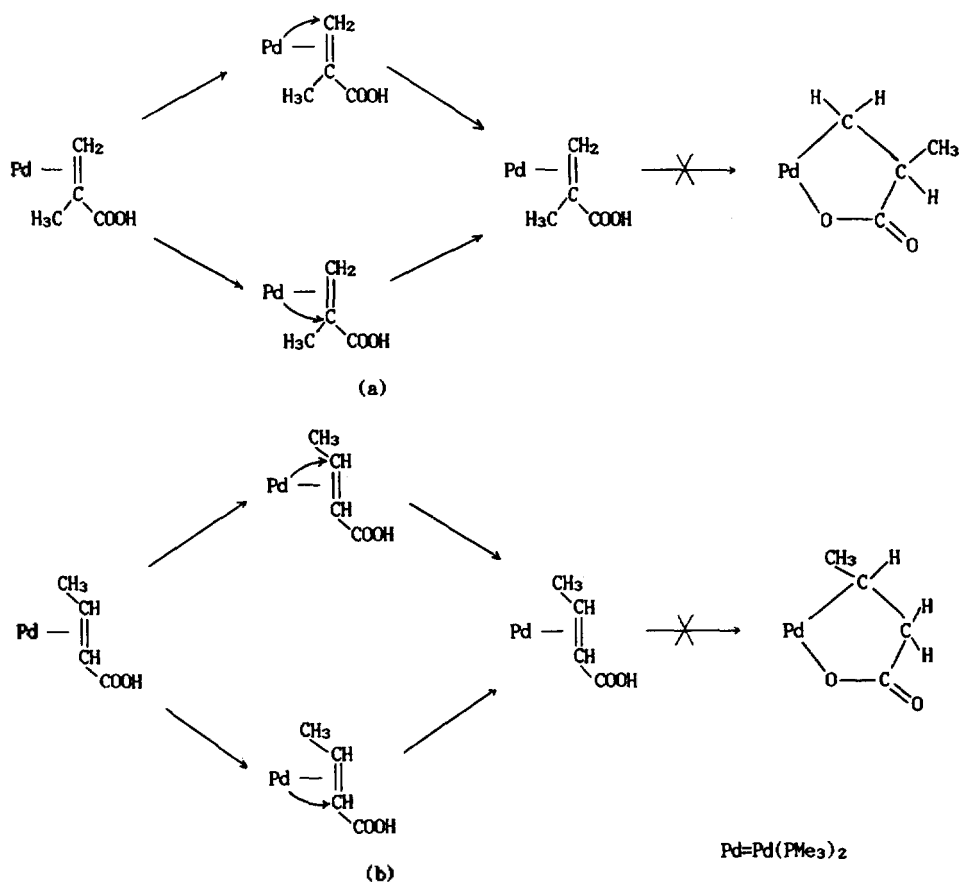


Fig. 6. Predicted reaction path of Pd-olefins complexes (a) $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ -methacrylic acid, (b) $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ -crotonic acid.

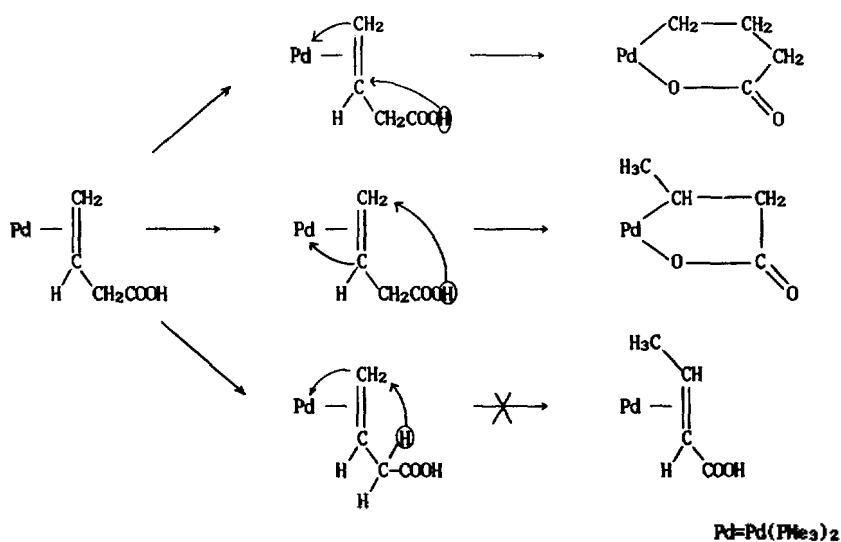
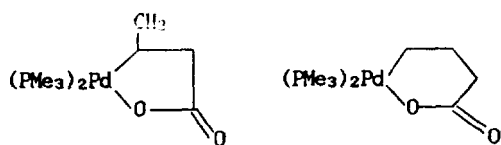


Fig. 7. Predicted reaction path of $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$ -3-butenic acid complexes.



Scheme 4.

현상^{15,16}과도 일치함을 알 수 있었다. 또한 3-butenoic acid가 팔라듐(II)에 배위되어 생성 가능한 금속함유고리 화합물의 두 가지 가능한 이성질체, 즉 3-butenoic acid의 양성자가 올레핀의 α 탄소에 결합하므로서 β 탄소가 팔라듐(II)에 σ -결합하여 생성된 6원고리 화합물과, 양성자가 β 탄소에 결합하여 methyl기를 생성하고 올레핀의 α 탄소가 팔라듐(II)에 결합함으로써 생성된 5원고리 화합물의 구조를 생각할 수 있다(Scheme 4).

이들 이성질체의 안정성을 비교하기 위하여 가능한 여러가지 구조하에서 최적화시킨 후 전체에너지를 계산하였다. 이렇게 구한 두 이성질체의 전체에너지 값은 5원고리를 이루는 이성질체가 -1684.004 eV이고, 6원고리를 이루는 이성질체가 -1683.743 eV로서 5원고리일 경우가 0.3 eV 정도 더 안정한 것으로 나타났고, π -착물보다는 1.5 eV 더 안정한 것으로 나타났다. 그러나 본 연구에서 얻어진 결과로 미루어 볼 때 3-butenoic acid가 팔라듐(O, II) 착물에 배위될 때에는 π -착물을 거쳐 쉽게 금속함유고리 화합물을 만들며, 6원고리 화합물과 5원고리 화합물이 경쟁적으로 생성된다고 볼 수 있다.

결론

여러가지 불포화카르복실산(acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, 3-butenoic acid, 4-pentenoic acid)의 카르보닐화고리 반응에서 균일촉매로 사용하는 팔라듐(O, II) 착물에 불포화카르복실산을 반응시켰을 때 중간체로 얻어지는 π - 또는 금속함유고리 화합물은 리간드의 종류에 의존하게 된다. 올레핀의 HOMO 및 LUMO 전자밀도가 큰 A 그룹 리간드는 π -착물이 안정화되고, LUMO 전자밀도가 상대적으로 적은 B 그룹 리간드는 금속함유고리 화합물이 생성됨을 알 수 있었다.

특히 3-butenoic acid의 카르보닐화 반응에서는 여러가지 양자화학적 값으로 볼 때 π -착물에서

금속함유고리 화합물로 변하는 과정에서 3-butenoic acid에 존재하는 양성자의 공격방향에 따라 6원고리 화합물보다 5원고리 화합물로 우선적으로 진행될 것으로 생각된다.

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

인용문헌

1. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sigber, R. Ruttinger, and H. Kojer, *Angew. Chem.*, **71**, 176 (1959).
2. 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).
3. F. Ozawa, T. Ito, Y. Yoshiyuki, and A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **168**, 375 (1979).
4. T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya, and A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7488 (1980).
5. 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).
6. 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).
7. a) B. Åkermark, M. Almemark, J. Almlöf, J. Bäckvall, B. Ross, and A. Støgard, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4617 (1977); b) K. Kitaura, S. Sakaki, and K. Morokuma, *Inorg. Chem.*, **20**, 2292 (1981).
8. K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto, and J. K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1857 (1981).
9. R. Hoffmann, *Science*, **211**, 995 (1981).
10. a) M. D. Su and S. Y. Chu, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9757 (1991); b) *ibid.*, **93**, 6043 (1989).
11. P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1390 (1981).
12. T. Ziegler and A. Rauk, *Inorg. Chem.*, **18**, 1558 (1979).
13. a) S. Sakaki, *Theoret. Chem. Acta. (Berl)*, **30**, 159 (1973); b) K. Okamoto, Y. Kai, N. Yasuoka, and N. Kasai, *J. Organomet. Chem.*, **65**, 427 (1974).
14. a) L. A. Castonguay, A. K. Rappé, and C. J. Casewit, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7177 (1991); b) R.

- M. Pitzer and H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7176 (1979).
15. M. K. Doh, M. J. Jung, B. K. Kim, K. Osakada, and A. Yamamoto, in press *J. Korean Chem. Soc.*, **37**(3), (1993)
16. 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).