

균일계 전이금속 촉매를 이용한 니트로벤젠의 카르보닐화 반응 연구: N,N'-디페닐우레아 합성

이 철 우[†]

대전산업대학교 화학공학과
(1999년 9월 4일 접수, 1999년 10월 21일 채택)

Transition Metal Catalyzed Carbonylation of Nitrobenzene for the Synthesis of N,N'-diphenylurea

Chul Woo Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Taejon National University of Technology, Taejon 300-717, Korea
(Received September 4, 1999; accepted October 21, 1999)

요약: 본 연구에서는 여러 가지 균일계 전이 금속 촉매를 사용하여 니트로벤젠을 아닐린 및 일산화탄소와 반응시켜 N,N'-디페닐우레아(DPU)를 생성하는 반응에 있어서 촉매와 리간드 및 promoter가 반응에 미치는 영향을 고찰하였다. 촉매로서는 Pd, Ni, Pt, Ru, Rh, 그리고 Fe 화합물을 이용하였고 리간드로서는 monodentate 리간드인 PPh₃와 bidentate 리간드인 1,3-bis(diphenylphosphino)propane(dppp)를 사용하여 효과를 비교하였다. Promoter로서는 Et₄NCl을 사용하였다. Pd 및 Ni 촉매는 니트로벤젠, 아닐린, 그리고 일산화탄소로부터의 DPU 합성에 매우 효과적이었고 상대적으로 온화한 조건에서도 거의 정량적인 수율로 DPU를 합성할 수 있었다. 이 경우 바이덴테이트 리간드인 dppp는 모노덴테이트 리간드인 PPh₃에 비하여 반응 속도가 훨씬 빠르고 니트로벤젠에 대한 아닐린의 소모량이 훨씬 적었는데 이는 리간드의 cis coordination에 기인하는 것으로 추정된다. PPh₃ 리간드인 경우에는 Et₄NCl 조촉매의 사용이 필수적인데 비하여 dppp인 경우에는 오히려 조촉매가 반응 속도를 저해하였다. Pd-dppp 촉매계는 촉매의 재사용이 가능하나 촉매가 서서히 비활성화 됨을 알 수 있었다.

Abstract: An investigation was made of the effect of various transition metal catalysts, ligands, and a promoter on the synthesis of N,N'-diphenylurea(DPU) from nitrobenzene, aniline, and carbon monoxide. Homogeneous Pd and Ni catalysts were found to be highly efficient, giving almost quantitative isolated DPU yields at 100% nitrobenzene conversion. Bidentate ligand, 1,3-bis(diphenylphosphino)propane(dppp) showed much improved activity and significantly different reactivity relative to the usual monodentate PPh₃ ligand in the presence of Ni and Pd catalysts. These results were inferred to the effect of the cis coordination of bidentate dppp ligand on the metal. The use of a promoter Et₄NCl was indispensable in the case of PPh₃, yet inhibited the reaction if used with dppp. It was possible to reuse the Pd-dppp catalyst system, although the catalytic activity was reduced slowly.

Keywords: carbonylation, N,N'-diphenylurea, nitrobenzene, aniline

1. 서 론

Methylene diphenyl diisocyanate(MDI)는 폴리우레탄의 원료로 사용되는 공업적으로 매우 유용한 물질로써 냉장고 단열재, 레자, 우레탄 고무, 자동차 내장재 등의 용도로 사용된다. MDI는 같은 용도로 사용되는 toluene diisocyanate(TDI)에 비해 품질이 우수하고 저온가공이 용이하며 경질 foam 뿐만 아니라 연질 foam도 가능하므로 매년 그 수요가 증가하고 있다. 현재의 공업적인 MDI 합성 방법은 디아민을 포스젠과 반응시키는 공정으로 되어 있는데 포스젠은 제2차 세계대전 때 독일군들이 독개스로 사용하던 유독한 물질이다. 또한 이 공정은 반응중 HCl이 다량 발생하므로 장치의 부식 및 환경 문제가 발생한다. 따라서 포스젠을 사용하지 않는 MDI 합성 공정(Non-phosgen process)의 개발이 매우 시급한 실정이다.

포스젠을 사용하지 않는 MDI 합성공정은 포스젠 대신 일산화탄

소를 사용하며 크게 다음과 같은 세 가지 단계로 이루어져 있다 [1-12].

첫째, 일산화탄소의 존재하에 니트로벤젠을 아닐린 및 알코올과 반응시켜 알킬 N-페닐카바메이트를 합성하는 카르보닐화 반응.

둘째, 알킬 N-페닐카바메이트를 HCHO와 반응시켜 디우레탄을 생성하는 축합반응.

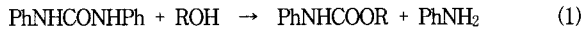
셋째, 디우레탄을 가열하여 MDI를 생성하고 알코올을 회수하는 열분해 반응.

이 중에서도 첫 단계인 카르보닐화 반응이 가장 어렵고 중요하며 대부분의 연구도 이 부분에 집중되고 있다. 촉매로는 균일계 촉매나 불균일계 촉매 모두 사용이 가능하나 불균일계 촉매는 활성과 선택도가 매우 낮으므로 균일계 촉매에 의한 연구가 많이 진행되고 있다.

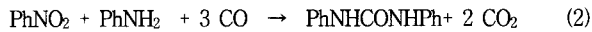
알킬 N-페닐카바메이트를 합성하는 일반적인 방법은 균일계 촉매를 사용하여 니트로벤젠을 일산화탄소 및 알코올과 반응시키거나 아닐린을 일산화탄소, 산소, 그리고 알코올과 반응시키는 것이다. 그러나 이 공정의 어려운 점은 생성물인 알킬 N-페닐카바메이트는 끓는점이 매우 높고 촉매로 사용되는 유기 금속화합물은 열

[†] 주 저자 (e-mail: cwlee@byunam.tnut.ac.kr)

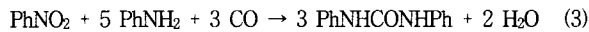
에 약하기 때문에 촉매와 생성물을 종류에 의하여 분리하는 것이 곤란하다는 점이다. 이 촉매 회수 문제를 해결하기 위하여 포스겐을 사용하지 않는 MDI 합성 공정의 유용한 중간체로서 N,N'-디페닐우레아(DPU)가 Ikariya 등에 의하여 제안되었다[8]. 일반적인 합성 조건하에서 DPU는 고체이므로 여과나 원심분리에 의해 용액에 녹아 있는 촉매와 쉽게 분리할 수 있다. DPU는 알콜과 반응하여 알킬 N-페닐카바메이트로 쉽게 전환되므로[반응(1)]이 합성 경로는 DPU를 중간체로 거쳐 두 단계로 알킬 N-페닐카바메이트를 합성하는 방법이다.



포스겐을 사용하지 않는 MDI 합성공정의 핵심 중간체인 DPU는 일산화탄소의 존재하에 니트로벤젠을 아닐린과 반응시켜 합성할 수 있는데 이 반응은 통상적으로 다음의 stoichiometry를 따른다고 추정되어 왔다. 이 stoichiometry에서는 니트로벤젠과 아닐린이 1:1로 소모되며 반응 중 이산화탄소가 생성된다.



이 잘 알려진 stoichiometry 외에도 DPU 합성 반응은 촉매에 따라 반응 (3)이 동시에 진행된다[12]. 반응 (3)에서는 니트로벤젠에 대하여 아닐린이 1:5로 소모되며 반응 중 H₂O이 생성된다. 따라서 반응 중 소모되는 니트로벤젠과 아닐린의 소모량을 분석하면 촉매에 따라 반응 (2)와 반응 (3)이 진행되는 정도를 알 수 있다.



일산화탄소의 존재하에 니트로벤젠과 아닐린으로부터 DPU를 합성하기 위한 최초의 시도는 1975년 Dieck 등에 의해 이루어졌다. 주촉매로서는 2가의 팔라듐 화합물을 사용하였고 테트라에틸 암모늄클로라이드(tetraethyl ammonium chloride, Et₄NCl)와 트리페닐포스핀(triphenyl phosphine, PPh₃)이 각각 조촉매와 리간드로 사용되었다[4]. 이 촉매계의 특징은 3급 아민을 같이 사용해야 한다는 것인데 니트로벤젠과 아닐린의 mole 비를 1.1:1로 하였을 때 DPU 수율은 64%였다. 이후에 보고된 촉매는 Pd, Pt, Rh 또는 Se 등을 주성분으로 하고 몇 가지 promoter 들을 포함한다[3-11].

본 연구에서는 여러 가지 균일계 전이 금속 촉매를 사용하여 니트로벤젠을 아닐린 및 일산화탄소와 반응시켜 N,N'-디페닐우레아를 생성하는 반응에 있어서 촉매와 리간드 및 promoter가 반응에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

반응은 300 cm³ Parr reactor(SUS 316)에서 배치(batch)로 진행하였다. 반응물의 가열은 반응기 외부에 장치된 electric furnace로 행하였으며 PID controller로 온도를 조절하였다. 전형적인 실험은 다음과 같다. 아닐린 180 mmol, 촉매 0.5 mmol, Et₄NCl 1.8 g, ligand 3 mmol, xylene 70 mL를 반응기에 투입하였다. 일산화탄소(Airco, 99.5%)로 기상 부분을 3회 치환한 후 원하는 압력까지 가압하였다. 반응 온도까지 온도를 올린 후 온도가 안정되면 고압 정량 펌프를 이용하여 니트로벤젠 30 mmol 및 xylene 10 mL를 반응기 속으로 투입하였다. 니트로벤젠의 투입 시간은 1분 이내였고 투입이 완료된 순간을 반응시작 시간(time = 0)으로 간주하였다. 이렇게 함으로써 니트로벤젠이 다른 반응물과 함께 투입되었을 경우 반응기를 가열하는 동안에 진행되는 반응의 영향을 제거할 수 있

었다. 니트로벤젠이 없는 상태에서는 반응이 진행되지 않음을 확인하였다. 반응 중간 중간에 sample을 취하여 액체 부분을 가스크로마토그래피(G.C)로 분석하여 반응의 진행 정도를 확인하였다. 반응 후 반응기를 냉각한 후 생성된 고체를 분리하여 질량분석기(M.S)와 NMR로 확인하였다. Liquid phase의 정량분석은 디-t-부틸벤젠을 내부 표준물질(internal standard)로 사용하여 FID 검출기와 HP-17 capillary column(10 m×0.53 μm)이 부착된 가스크로마토그래피(HP 5890)로 행하였다. 본 실험에 사용한 시약과 그들의 약어를 아래에 나타내었다.

AN : 아닐린(aniline)

NB : 니트로벤젠(nitrobenzene)

dppp : 1,3-bis(diphenylphosphino)proane

PPh₃ : 트리페닐 포스핀(triphenyl phosphine)

Et₄NCl : 테트라에틸암모늄 클로라이드(tetrarthyllammonium chloride)

Pd(OAc)₂ : 팔라듐 아세테이트(palladium acetate)

Ni(OAc)₂ : 니켈 아세테이트(nickle acetate)

DPU : N,N'-디페닐우레아(N,N'-diphenylurea)

3. 결과 및 고찰

니트로벤젠, 아닐린, 그리고 CO로부터 DPU를 합성하는 반응에 있어서 촉매와 리간드 및 조촉매가 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 여러 가지 실험을 행하였다. 생성된 고체 생성물은 GC-MS와 NMR 분석 결과 DPU임을 확인하였다. 니트로벤젠과 아닐린의 전환율은 반응 종료후 filtrate를 GC로 분석함으로써 얻을 수 있었고 DPU의 수율은 니트로벤젠과 아닐린의 소모량을 얻어진 고체 생성물의 양과 비교함으로써 구하였다. 촉매의 비활성화를 방지하기 위하여 니트로벤젠에 대하여 아닐린을 과량으로(초기의 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비 = 6) 사용하였다[12]. 리간드로서는 포스핀 화합물을 사용하였고 monodentate와 bidentate에 따른 경향을 살펴보기 위하여 모노테이트 리간드로서는 PPh₃를, 그리고 바이테이트 리간드로서는 1,3-bis(diphenylphosphino)proane (dppp)을 각각 대표적인 화합물로 사용하였다. 일반적으로 포스핀 화합물은 치환기에 따라 다양한 전기적, 입체적 성질을 가진 리간드로의 이용이 가능하며 카르보닐화 반응에 사용되어 높은 활성을 나타내므로 균일계 촉매 반응에 리간드로 많이 사용된다[13,14]. 조촉매로서는 트리에틸 암모늄 클로라이드를 사용하였다.

3.1. 촉매의 활성

3.1.1. Pd, Ni, Pt Catalyst

여러 가지 팔라듐, 니켈 및 백금 촉매의 존재하에 니트로벤젠, 아닐린, 그리고 일산화탄소로부터 DPU를 합성한 실험의 결과를 Table 1에 나타내었다. Pd과 Ni촉매는 니트로벤젠, 아닐린, 그리고 일산화탄소로부터의 DPU 합성에 매우 효과적이었고 상대적으로 온화한 조건에서도 거의 정량적인 수율로 DPU를 합성할 수 있었다. 이 반응은 고체 생성물을 형성하고 촉매는 용액에 녹아 있으므로 여과나 원심 분리에 의해 촉매를 쉽게 분리할 수 있다. Pd(OAc)₂ 촉매의 경우 리간드로 PPh₃를 사용하고 조촉매를 사용하지 않으면 4시간 동안에도 반응은 거의 진행되지 않았으나 Et₄NCl을 조촉매로 사용하면 4시간 동안에 니트로벤젠 전환율 100%, DPU 수율 95%로 반응이 완결되었다. 또한 이 경우에 반응물인 니트로벤젠과 아닐린의 소모량은 1:2.4로 나타났다. 이것은 반응 (2)와 반응 (3)이 동시에 진행된다는 것을 의미한다. 반면에 dppp를 리간드로 사용한 경우에는 조촉매 없이도 반응이 잘 진행되어 0.1 시간만에 니트로벤젠 전환율 100%, DPU 수율 98%를 얻을 수 있었다. 그러나

Table 1. Synthesis of N,N'-diphenylurea by Ni, Pd, and Pt catalysts^a

Catalyst	Ligand/promoter	Time (hr)	Conv (%)	DPU yield (%)	AN/NB consumed
Pd(OAc) ₂	PPh ₃	4	nr ^b	-	-
	PPh ₃ /Et ₄ NCl	4	100	95	2.4
	dppp	0.1	100	98	1.1
	dppp/Et ₄ NCl	0.5	100	98	1.2
PdCl ₂	-	4	43	-	2.2
	PPh ₃ /Et ₄ NCl	25	94	85	1.8
	dppp	1.5	100	97	1.3
Ni(OAc) ₂	PPh ₃	4	nr	-	-
	PPh ₃ /Et ₄ NCl	4	10	-	2.9
	dppp	1	100	98	1.2
	dppp/Et ₄ NCl	4	30	-	1.4
PtCl ₂ (PPh ₃) ₂	PPh ₃ /Et ₄ NCl	4	27	-	2.0
		10	32	-	2.1

^a nitrobenzene(NB) 30 mmol, aniline(AN) 180 mmol, catalyst 0.3 mmol, Et₄NCl 1.8 g, PPh₃ 1.8 mmol, dppp 0.9 mmol, xylene 70 mL, 120 °C, CO 700 psig.

^b no reaction.

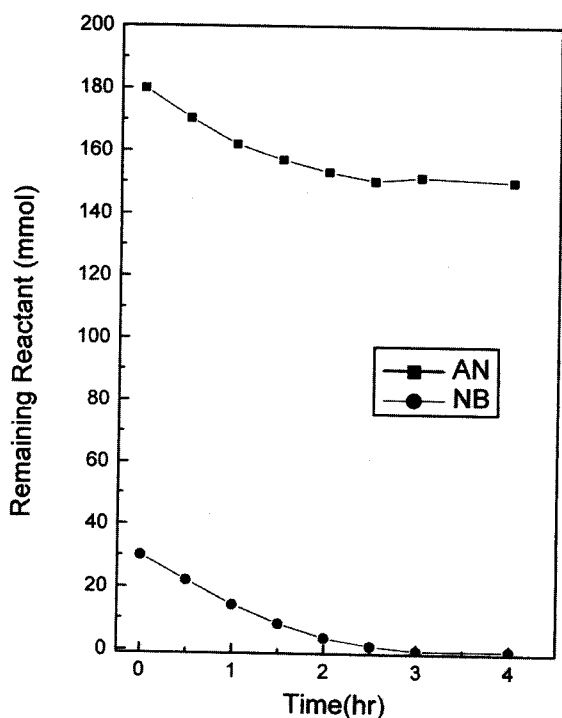


Figure 1. Change with reaction time in mmol of aniline(AN) and nitrobenzene(NB) in the reaction mixture: nitrobenzene 50 mmol, aniline 300 mmol, Pd(OAc)₂ 0.5 mmol, Et₄NCl 1.8 g, PPh₃ 3 mmol, xylene 70 mL, 120 °C, CO 700 psig.

dppp 리간드와 함께 Et₄NCl을 조촉매로 사용하면 반응이 느리게 (0.5시간) 진행되는 결과를 나타내었다. 또한 반응중 소모된 니트로벤젠에 대한 아닐린의 비가 1.1로 나타나 니트로벤젠과 아닐린이 1 : 1로 반응하는 반응 (2)가 반응 (3)에 비하여 우세하게 진행됨을 알 수 있었다. PdCl₂나 Ni(OAc)₂촉매의 경우에도 같은 경향을 나

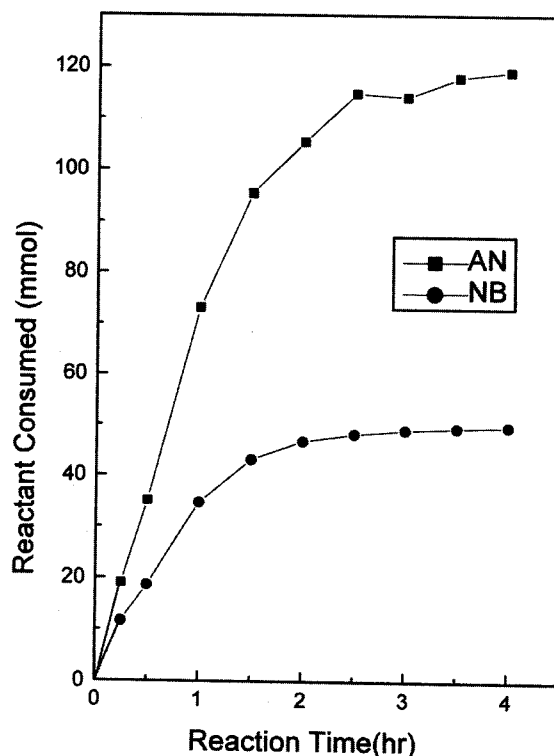


Figure 2. Change with reaction time in mmol of aniline(AN) and nitrobenzene(NB) reacted: nitrobenzene 50 mmol, aniline 300 mmol, Pd(OAc)₂ 0.5 mmol, Et₄NCl 1.8 g, PPh₃ 3 mmol, xylene 70 mL, 120 °C, CO 700 psig.

타내었다. 동일한 조건하에서는 팔라듐 촉매가 가장 높은 활성을 나타내었고 팔라듐 촉매중에서는 Pd(OAc)₂가 PdCl₂보다 더 좋은 결과를 나타내었다. PdCl₂의 경우는 촉매가 Pd metal로 석출하였다.

팔라듐 촉매와 니켈 촉매의 경우 모두 바이덴테이트 리간드인 dppp를 사용한 경우가 모노덴테이트 리간드인 트리페닐 포스핀을 사용한 경우에 비하여 반응 속도도 매우 빠르고 니트로벤젠에 대한 아닐린의 소모량도 훨씬 적은 것으로 나타났다. 특히 놀랄만한 사실은 카르보닐화 반응에서 활성이 낮은 것으로 알려진 니켈 촉매도 bidentate 리간드인 dppp를 사용하면 촉매 활성이 급격히 증가한다는 사실이다. 팔라듐 촉매의 경우 바이덴테이트 리간드를 사용하면 모노덴테이트 리간드를 사용했을 때에는 나타나지 않는 촉매 활성의 급격한 증가를 보여 주는 결과가 보고된 바 있으나 [15,16] 니켈 촉매의 경우에도 이러한 결과가 관찰된 것은 매우 흥미로운 사실이다.

Pd(OAc)₂-PPh₃-Et₄NCl 촉매계를 사용한 대표적인 실험 결과를 Figure 1에 나타내었다. 반응은 시간에 따라 점진적으로 진행되어 4시간 후에는 니트로벤젠이 모두 소모되었다. 니트로벤젠이 모두 반응한 후에는 아닐린도 소모되지 않아 이 조건에서 아닐린 자체만으로는 반응이 진행되지 않음을 알 수 있었다. Figure 2에는 반응 중 소모된 니트로벤젠과 아닐린의 양을 나타내었다. Pd(OAc)₂-PPh₃-Et₄NCl 촉매계의 경우는 니트로벤젠에 대하여 아닐린의 소모량이 훨씬 많음을 알 수 있으며 이것은 반응 (3)이 상당한 속도로 진행된다는 사실을 의미한다.

Figure 3과 4는 PPh₃와 dppp 리간드를 사용한 경우 조촉매인 Et₄NCl이 반응에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 팔라듐 아세테이트 촉매의 리간드로써 트리페닐포스핀을 사용한 경우 조촉매인 Et₄NCl을 사용하지 않으면 반응이 거의 진행되지 않았으나 Et₄NCl

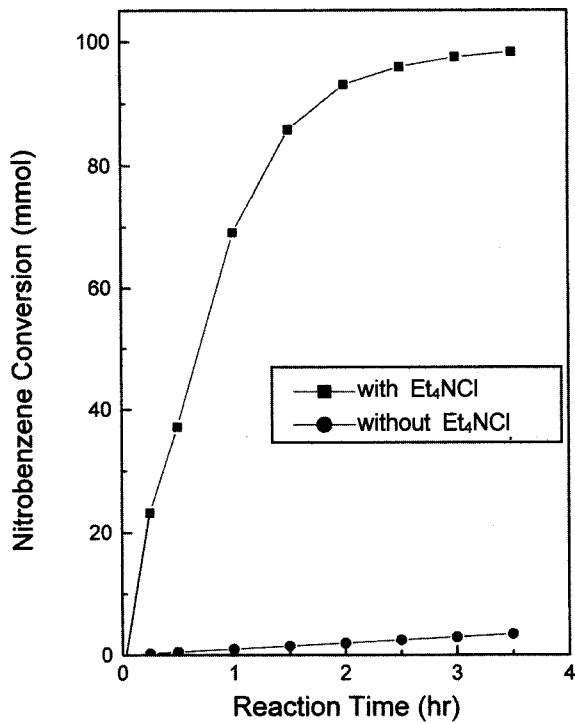


Figure 3. Effect of Et₄NCl on the conversion of nitrobenzene in the case of PPh₃ ligand: nitrobenzene 50 mmol, aniline 300 mmol, Pd(OAc)₂ 0.5 mmol, Et₄NCl 1.8 g, PPh₃ 3 mmol, xylene 70 mL, 120 °C, CO 700 psig.

을 조촉매로 사용하면 4시간 후에 반응이 완결되어 95%의 수율로 DPU의 합성이 가능하였다. 그러나 bidentate 리간드인 dppp의 경우는 오히려 조촉매인 Et₄NCl가 반응의 진행을 저해하여 Et₄NCl이 없을 때는 반응이 5분 이내에 완결된 반면 Et₄NCl을 사용한 경우에는 30분 후에야 반응이 완결되었다. Et₄NCl을 사용한 경우에는 Table 1에서 보는 바와 같이 니트로벤젠에 대한 아닐린의 소모량이 약간 증가하였다. 니켈 촉매의 경우도 팔라듐 촉매와 비슷한 경향을 나타내었다.

3.1.2. Ru, Rh, Fe Cluster Catalyst

Table 2에는 Ru, Rh, 그리고 Fe cluster 화합물을 촉매로 사용하여 DPU 합성을 행한 결과를 나타내었다. Ru₃(CO)₁₂ 촉매의 경우 120 °C에서는 4시간 후의 니트로벤젠 전환율은 20%였으나 160 °C에서는 반응이 빠르게 진행되어 4시간 후에 반응이 완결되었다. 두 경우 모두 반응한 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비는 온도나 전환율에 무관하게 1.0 부근(0.8~1.0)으로 나타났다. 이것은 Ru₃(CO)₁₂ 촉매의 경우 반응 (3)은 거의 진행되지 않고 반응 (2)만이 진행되는 것을 의미한다. 이러한 결과가 cluster 화합물의 성질에 기인하는지 또는 Ru 촉매의 독특한 성질인지는 명확하지 않다. 조촉매로 Et₄NCl을 사용하면 니트로벤젠의 전환율은 변하지 않으나 니트로벤젠에 대한 아닐린의 소모량은 2.5로 대폭 증가하였다. PPh₃ 리간드는 반응을 오히려 저해하였다.

Rh₆(CO)₁₆ 촉매의 경우는 반응이 거의 진행되지 않았다. Fe₃(CO)₁₂ 촉매의 경우 180 °C에서 3시간 동안의 니트로벤젠의 전환율은 10%였고 DPU는 거의 생성되지 않았으나 azoxy 화합물이 생성됨을 확인하였다. 그러나 azo 화합물은 생성되지 않아 이 촉매상에서는 azoxy 화합물의 탈산소화 반응이 잘 진행되지 못함을 알 수 있었다. Fe(CO)₅를 사용한 경우는 9시간 후 니트로벤젠의 전환율은

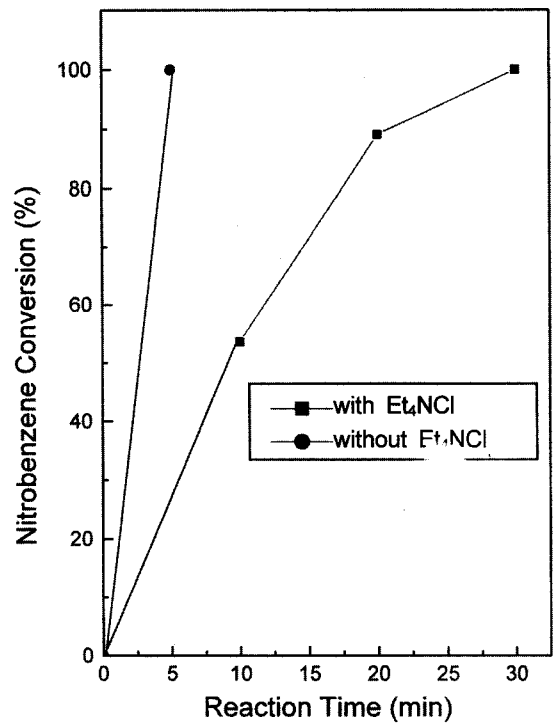


Figure 4. Effect of Et₄NCl on the conversion of nitrobenzene in the case of dppp ligand: nitrobenzene 30 mmol, aniline 180 mmol, Pd(OAc)₂ 0.3 mmol, Et₄NCl 1.8 g, dppp 0.9 mmol, xylene 70 mL, 120 °C, CO 700 psig.

Table 2. Synthesis of N,N'-diphenylurea by Cluster Catalysts^a

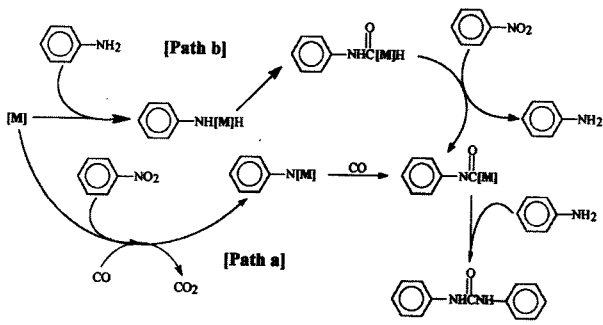
Catalyst	Ligand/Promoter	T (°C)	Time (hr)	Conv. (%)	DPU yield (%)	AN/NB
Ru ₃ (CO) ₁₂	-	120	4	20	-	0.8
	-	120	30	96	90	0.9
	-	160	4	100	93	1.0
	PPh ₃	160	4	60	-	0.9
	PPh ₃	160	17	100	93	0.9
Rh ₆ (CO) ₁₆	-	160	4	3	-	-
	PPh ₃	160	4	4	-	-
Fe ₃ (CO) ₁₂	-	180	3	10	-	-

^a nitrobenzene(NB) 30 mmol, aniline(AN) 180 mmol, catalyst 0.1 mmol, Et₄NCl 1.8 g, PPh₃ 1.8 mmol, xylene 70 mL, CO 700 psig.

100%였으나 이 경우는 특이하게 아닐린은 거의 반응을 안하고 니트로벤젠이 주로 반응함을 알 수 있었다. 이 경우는 DPU가 소량 생성되었으나 azoxy와 azo 화합물이 주로 생성됨을 확인하였다.

3.2. 촉매반응 기구

DPU 합성이 가능한 반응 경로를 Scheme 1에 나타내었다. 반응 (2)와 반응 (3)의 선택은 니트로벤젠과 아닐린 중 어느 것이 금속과 먼저 결합하느냐에 달려있다. Path a에는 같은 양의 니트로벤젠과 아닐린이 반응하여 DPU를 생성하는 반응(2)의 경로를 나타내었다. 니트로벤젠이 금속과 먼저 결합(coordination)하면 CO와의 탈산소화 반응에 의하여 nitrene 중간체인 PhN[M]가 생성되고 여기에 CO가 첨가되어 phenyl isocyanate 화합물인 PhNCO[M] 이



Scheme 1. Possible reaction scheme.

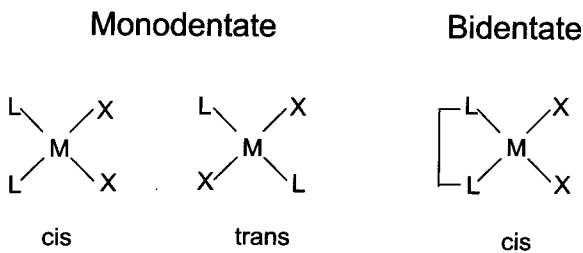
생성된다. 여기서 [M]은 active한 촉매 성분을 나타낸다. Cenini 등은 ruthenium carbonyl 촉매를 사용하여 반응기구를 연구하여 이 반응이 nitrene 중간체를 거쳐서 진행됨을 입증하였다[17]. PhNCO [M]은 아닐린과 반응하여 DPU를 생성한다. 이 경로는 같은 양의 니트로벤젠과 아닐린을 소모하므로 반응 (2)의 화학식을 만족시킨다.

Path b에 나타나 있는 바와 같이 만일 아닐린이 금속과 먼저 반응하면 아닐린이 금속에 oxidative addition 반응이 일어나 amide hydride가 생성되고 이어서 CO insertion이 일어나면 carbonyl complex를 생성한다. 이것이 니트로벤젠과 반응하면 phenyl isocyanate complex인 PhNCO[M]을 생성하고 니트로벤젠은 아닐린으로 환원된다. 여기서 니트로벤젠은 carbonyl intermediate로부터 수소를 제거하는 산화제로서 작용한다. 니트로벤젠 1 mole은 6 mole의 아닐린, 즉 carbonyl complex를 산화시키고 자기 자신은 아닐린으로 환원되므로 전체적으로는 반응식 (3)에 나타난 바와 같이 5 mole의 아닐린을 소모한다.

3.3. Bidentate 리간드의 효과

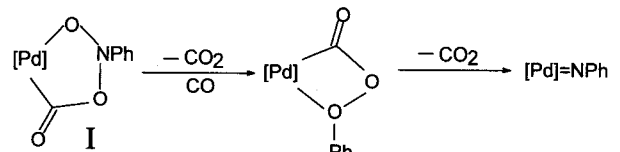
균일계 Pd, Ni, 그리고 Pt 촉매를 사용하여 니트로벤젠, 아닐린, 그리고 CO로부터 DPU를 합성하는 반응에서 얻어진 중요한 결과들을 정리하면, (1) 팔라듐이나 니켈 촉매의 경우 바이덴테이트 리간드인 dppp는 모노덴테이트 리간드인 PPh₃에 비하여 반응 속도가 훨씬 빠르고 니트로벤젠에 대한 아닐린의 소모량이 훨씬 적다는 것과, (2) PPh₃ 리간드인 경우에는 조촉매인 Et₄NCl의 사용이 필수적인데 비하여 dppp인 경우에는 Et₄NCl이 오히려 반응 속도를 저해한다는 것이다. 이러한 결과들은 위에서 살펴본 반응기구와 촉매의 구조적 관점에서 설명이 가능하다.

Bidentate 리간드에 의한 반응 속도의 증가는 리간드의 전기적 성질 보다는 주로 입체적 성질에 기인하는 것으로 생각된다. 팔라듐 촉매의 경우 2개의 팔라듐 화합물은 d₈이며 16-electron species 이므로 square planar 구조를 갖는다. 그러므로 두 개의 monodentate 리간드는 평면상에서 cis와 trans 모두 가능한데 비하여 두 개의 주개 원자가 적당한 거리에 있는 bidentate 리간드는 cis 형태만이 가능하다[18].

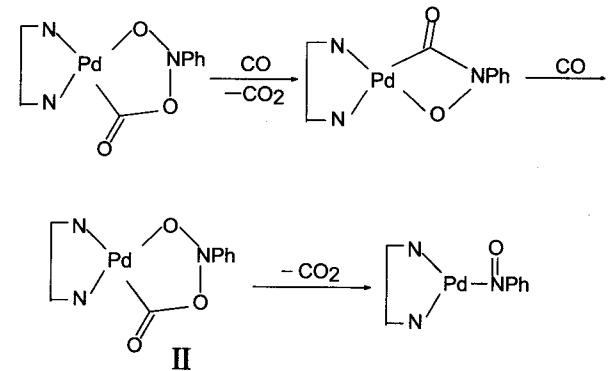


모노덴테이트 포스핀 화합물이 리간드 (L)로서 도입되면 두 개의 포스핀은 포스핀의 높은 trans effect와 두 개의 거대한 포스핀 화합물로 인한 입체 장애(steric effect)로 인하여 비록 cis 형태도 가능은 하지만 trans 형태의 결합을 더 선호한다[18,19]. 리간드에 따른 이러한 촉매 구조의 차이는 반응경로에 영향을 미친다.

Scheme 1의 path a에서 살펴 본 바와 같이 니트로벤젠이 먼저 촉매와 결합하여 반응하는 반응(1)이 일어나기 위해서는 nitren complex를 거쳐야한다. Konoda 등은 니트로벤젠이 촉매와 결합한 후 화합물 I과 같은 metallacycle 중간체를 거쳐 nitrene complex가 생성된다고 주장하였다[11]. 화합물 I에서 이산화탄소가 dissociation한 후 CO가 insertion 되고 그 후 다시 CO₂가 dissociation 하면 [Pd]NPh가 생성된다.



또한 Laconte등은 1990년 Pd(II)-phenanthroline 촉매계를 사용한 니트로벤젠과 CO의 반응에서 metallacyclic 중간체 II를 분리하여 이것이 active한 촉매 성분이라고 주장하였다[20].



위의 두 경우 모두 중간체인 I이나 II가 생성되기 위해서는 리간드가 cis 형태로 배위하는 것이 필요하다. 따라서 bidentate 리간드가 monodentate 리간드에 비하여 반응 (2)를 더 촉진시키며 결과적으로 아닐린이 덜 소모되는 것으로 추측된다.

모노덴테이트 리간드의 느린 속도도 비슷한 관점에서 이해할 수 있다. 모노덴테이트 리간드를 사용한 촉매가 중간체 I이나 II를 생성하기 위하여는 cis 형태로 배위하는 것이 필요한데 이 경우에는 cis와 trans 형태 모두 생성 가능하기 때문이다. 이에 비하여 아닐린이 metal에 coordination하는 경우에는 리간드의 배위 형태가 반응속도에 영향을 미치지 못하는 것으로 사료된다.

3.4. Et₄NCl의 역할

Et₄NCl의 역할은 아직 명확하지 않으나 이것이 유사한 반응의 반응 속도를 증진시키는 것이 관찰되었다[21]. Han등은 같은 촉매를 사용하여 할로젠 조촉매가 nitroso 화합물로부터 생성되는 imido ligand의 형성뿐만 아니라 imido ligand가 isocyanate를 생성하는 반응을 모두 증진시킴으로써 반응 속도가 빨라진다고 주장하였다[22]. Et₄NCl이 모노덴테이트 리간드를 사용한 반응의 반응속도는 증진시키고 바이덴테이트 리간드를 사용한 경우는 inhibition시키는 것은 매우 흥미로운 사실이며 다른 반응에서는 알려진 바 없다. 바이덴테이트 리간드인 dppp를 사용한 경우에 Et₄NCl이 왜

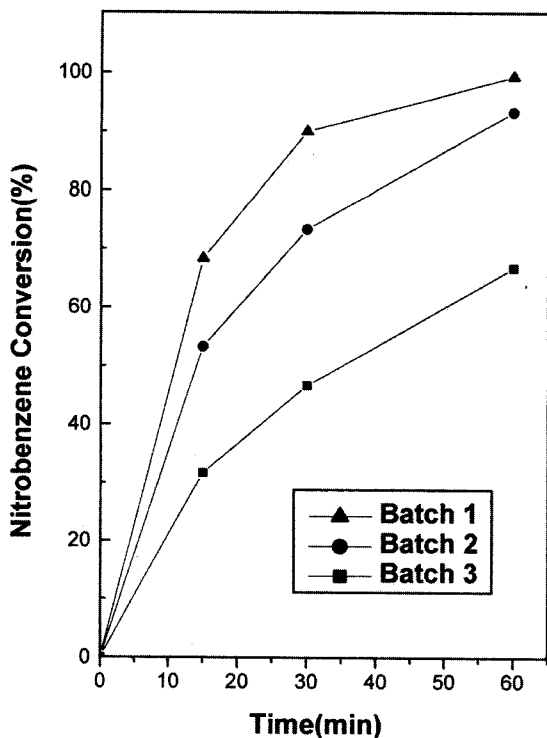


Figure 5. Longevity test of the Pd-dppp catalyst system at 80 °C: nitrobenzene 30 mmol, aniline 180 mmol, Pd(OAc)₂ 0.1 mmol, dppp 0.3 mmol, xylene 70 mL, CO 700 psig.

반응속도를 저해하는지는 아직 확실하지 않으며 Et₄NCl의 역할 규명을 위한 연구를 계속 수행할 예정이다.

3.5. 촉매 비활성화

Pd(OAc)₂-dppp 촉매계에서 촉매 재사용 실험을 행하여 그 결과를 Figure 5와 6에 나타내었다. 실험은 첫 번째 batch를 수행한 후 소모된 양 만큼의 니트로벤젠 및 아닐린을 고압 정량 펌프로 주입하고 일정한 시간 동안 반응시키면서 sampling valve를 통하여 시료를 취하여 분석하였다. 촉매의 재사용 횟수가 증가함에 따라 촉매가 점진적으로 활성을 잃음을 확인하였고 비활성화의 정도는 온도가 증가할수록 큰 것으로 나타났다.

이러한 촉매 비활성화의 원인은 리간드의 산화에 기인하는 것으로 추정된다. 트리페닐포스핀을 리간드로 사용한 경우에 반응이 진행됨에 따라 PPh₃가 OPPh₃로 산화됨을 확인할 수 있었다. PtCl₂-PPh₃-Et₄NCl 촉매계의 경우는 특히 PPh₃의 산화가 빠르게 진행되는 것으로 나타났다. OPPh₃는 PPh₃에 비하여 전자공여도(electron donating ability)가 저하되므로 금속이 서로 뭉쳐서 metal로 석출하여 촉매 비활성화의 원인이 된다. 이러한 현상은 bidentate 리간드인 dppp의 경우에도 마찬가지로 생각된다.

4. 결 론

니트로벤젠과 아닐린 그리고 일산화탄소를 사용하여 N,N'-디페닐우레아를 합성하는 반응에 있어서 여러 가지 촉매와 리간드 및 조촉매의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Pd 및 Ni 촉매는 니트로벤젠, 아닐린, 그리고 일산화탄소로부터의 DPU 합성에 매우 효과적이었고 상대적으로 온화한 조건에서도 거의 정량적인 수율로 DPU를 합성할 수 있었다. 이 반응은 고

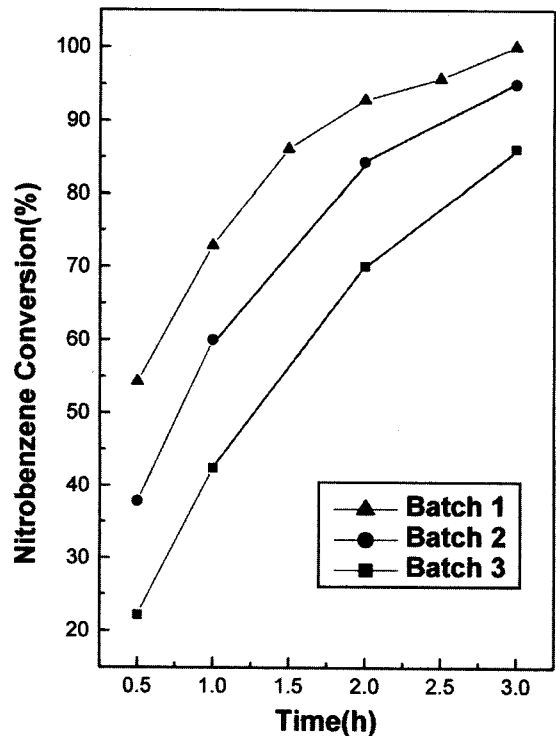


Figure 6. Longevity test of the Pd-dppp catalyst system at 60 °C: nitrobenzene 30 mmol, aniline 180 mmol, Pd(OAc)₂ 0.1 mmol, dppp 0.3 mmol, xylene 70 mL, CO 700 psig.

체 생성물을 형성하고 촉매는 용액에 녹아 있으므로 여과나 원심 분리에 의해 촉매를 쉽게 분리하여 재사용 할 수 있다.

2) 팔라듐이나 니켈 촉매의 경우 바이덴테이트 리간드인 dppp는 모노덴테이트 리간드인 PPh₃에 비하여 반응 속도가 훨씬 빠르고 니트로벤젠에 대한 아닐린의 소모량이 훨씬 적었는데 이는 리간드의 cis coordination에 기인하는 것으로 추정된다.

3) PPh₃ 리간드인 경우에는 Et₄NCl 조촉매의 사용이 필수적인데 비하여 dppp인 경우에는 오히려 조촉매가 반응 속도를 저해하였다.

4) Et₄NCl 조촉매를 사용하면 니트로벤젠에 대한 아닐린의 소모량을 약간 증가하는 경향을 나타낸다.

5) Ru₃(CO)₁₂ 촉매는 니트로벤젠과 아닐린의 소모량이 거의 같게 나타나 아닐린과 니트로벤젠이 1:1로 소모되는 반응 (2)가 주로 진행되는 것으로 생각된다.

6) Pd-dppp 촉매계는 촉매의 재사용이 가능하나 촉매가 서서히 비활성화됨을 알 수 있었다. 촉매 비활성화의 원인은 PPh₃와 dppp의 경우 모두 리간드의 산화에 기인하는 것으로 추정된다.

감 사

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호 1997-003-E00384).

참 고 문 헌

1. S. Cenini, "Industrial Applications of Homogeneous Catalysis and Related Topics," 135, Universita di Milano, Milano (1984).
2. T. Ikariya, *Shokubai(Catalysis)*, 31, 271 (1989).
3. P. Giannoccaro, *Inorg. Chim. Acta*, 142, 81 (1988).

4. H. A. Dieck, R. M. Laine, and R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **40**, 2819 (1975).
5. P. Giannoccaro, *J. Organomet. Chem.*, **336**, 271 (1987).
6. V. Macho, J. Hudec, M. Polievka, and M. Filadelfyova, *Chem. Prum.*, **25**, 140 (1975).
7. Y. Tsuji, Y. Takeuchi, and Y. Watanabe, *J. Organomet. Chem.*, **290**, 249 (1985).
8. T. Ikariya, M. Itagaki, M. Mizuguchi, I. Sakai, and O. Tajima, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62-59251 (1987).
9. B. K. Nefedov, N. S. Sergeeva, and Y. T. Eidus, *Izu. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **807** (1973).
10. B. K. Nefedov, N. S. Sergeeva, and Y. T. Eidus, *Izu. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **349** (1976).
11. K. Knodo, N. Sonoda, and S. Tsutsumi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **307** (1972).
12. C. W. Lee, J. S. Lee, and S. M. Lee, U. S. Patent Application 5091571 (1992).
13. C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977).
14. P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.*, **106**, 227 (1990).
15. E. Drent, *Pure & Appl. Chem.*, **62**, 661 (1990).
16. E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, and M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.*, **417**, 235 (1991).
17. S. Cenini, F. Ragaini, M. Pizzotti, F. Porta, G. Mestroni, and E. Alessio, *J. Mol. Catal.*, **64**, 178 (1991).
18. D. M. A. Minahan, W. E. Hill, and C. A. McAuliffe, *Coord. Chem. Rev.*, **55**, 31 (1984).
19. F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Organic Chemistry*, 5th ed., **84** (1988).
20. P. Leconte, F. Metz, A. Mortreux, J. A. Osborn, F. Paul, F. Petit, and A. Pillot, *J. Chem. Commun.*, **1616** (1990).
21. P. Giannoccaro and E. Pannacciulli, *Inorg. Chim. Acta*, **117**, 69 (1986).
22. S. H. Han, J. S. Song, P. D. Macklin, S. T. Nguyen, and G. C. Geoffroy, *Organometallics*, **8**, 2127 (1989).