

**Aminophosphine류가 배워된 전이금속(Pd, Ni) 착물의
촉매반응; I. 탄소-탄소 짝지움 반응**
**Catalytic Reactivity of Transition Metal (Pd, Ni) complexes
with Aminophosphines; I. Carbon-Carbon coupling reactions**

정맹준*, 이철재**, 김동엽***
Maeng-Joon Jung*, Chul-Jae Lee**, Dong-Yeub Kim***

<Abstract>

Several transition metal complexes, $[M(L)X_2]$ ($M = Pd(II), Ni(II)$; $X = Cl, Br$) are prepared with aminophosphine ligands such as 1,2-bis((diphenylphosphino)amino)ethane($Ph_2PNHCH_2CH_2NHPh_2$)(L_1), 1,2-bis((diphenylphosphino)amino)propane($Ph_2PNHCH(CH_3)CH_2NHPh_2$)(L_2), *trans*-1,2-bis((diphenylphosphino)amino)cyclohexane($Ph_2PNHC_6H_{10}NHPh_2$)(L_3) and 1,2-bis((diphenylphosphino)amino)benzene($Ph_2PNHC_6H_4NHPh_2$)(L_4). The properties of these complexes are characterized by optical spectroscopic methods including UV/vis spectroscopy, CD, IR, 1H - and ^{31}P -NMR together with conductometer and elemental analysis. All complexes are stable under atmospheric environment. Catalytic reactivity for C-C coupling between $[M(L)X_2]$ and Grignard reagents($RMgX$; $R = phenyl, propyl, butyl$) by thermolysis were investigated utilizing GC/mass, 1H - and ^{13}C -NMR. When mol scale is 1:20 at $[Pd(L)Cl_2]$ and Grignard reagents, the high catalytic activity for C-C coupling is apparent. The $[M(L)X_2]$ ($X = Cl, Br$) complexes which have strong bond at M-P exhibit high yields for C-C coupling reactions. When the central metal ion is Pd(II), the high catalytic activity for C-C coupling is apparent. The complex coordinated with Br shows higher catalytic activity for C-C coupling reactions compared to Cl.

Key Words : *transition metal complex, aminophosphine ligand, C-C coupling, catalytic reactivity, Grignard reagent.*

* 상주대학교 응용화학공학부, 부교수, 理博
영남대학교 대학원 졸업, jmj@sangju.ac.kr

** 경북대학교 사범대학 화학교육과, 이학석사
menhole@hanmail.net

*** 정회원, 영남이공대학 물질공학계열 부교수, 理博
영남대학교 대학원 졸업, dykim@ync.ac.kr

* Associate Prof., School of Chemical Engineering,
Sangju National University

** Department of Chemistry Education,
Kyungpook National University

*** Associate Prof., Div. of Chemical Industry,
Yeungnam College of Science & Technology

1. 서론

포스핀계-전이금속 착물은 포스핀이 갖는 입체적 또는 전자적 특성을 이용하여 유기합성 반응에서 산화성 부가 반응과 환원성 제거 반응을 거쳐 올레핀의 산화 반응¹⁾, 탄화수소 고리화 반응²⁾, 수소화 반응³⁾ 및 카르보닐화 반응⁴⁾에서 균일 촉매로 사용되어 왔다. 또한 할로젠화 유기화합물들의 탄소-탄소 짝지움반응⁵⁾이나 탄소-질소 결합형성 반응⁶⁾에서도 중요한 촉매로 작용하고 있음이 알려져 있다⁷⁾.

모노-포스핀-팔라듐(0,II) 착물로서 Pd(PPh₃)₄⁸⁾은 할로젠화 알킬(RX)이나 아릴(CH₂=CHX)과 반응시키면 산화성 부가 반응을 거쳐 *trans*-[Pd(R)(X)(PPh₃)₂]⁹⁾와 *trans*-[Pd(CH₂=CH)(X)(PPh₃)₂]¹⁰⁾가 각각 얻어진다. 또한 과량의 리간드를 사용하면 이성질화 반응이 *cis*형 착물이 생성됨과 동시에 열해리 반응과 환원제거 반응이 수반되어 탄소-탄소 짝지움이 일어난다¹¹⁾. Pd(PPh₃)₂X₂¹²⁾ 등은 올레핀의 수소화 반응이나 styrene의 카르복실화 반응등에서 촉매로 사용된다¹³⁾. 또한 Grignard 시약과 유기 알킬의 반응에서 이들 착물을 촉매로 사용하면 탄소-탄소 짝지움반응이 일어난다¹⁴⁾.

Ni(PPh₃)₂X₂ 착물은 1-pentene¹⁵⁾, 1-butene¹⁶⁾의 수소화 반응에서 촉매제로 널리 사용되어 왔다. 특히 Ni(PPh₃)₂Cl₂은 Grignard 시약과 할로젠화 알킬 또는 아릴에 의한 탄소-탄소 짝지움반응에서 중요한 촉매로 사용되었다¹⁷⁾.

디포스핀[P-P=Ph₂(CH₂)_nPPh₂, n=1, 2, 3 및 dichloro{1,1-bis(diphenylphosphino)ferrocene}(dppf)]이 배워된 금속 착물, [M(P-P)X₂](M=Ni, Pd, Pt; X=Cl, Br, I, NCS)의 합성뿐만아니라 유기합성의 촉매 반응성에 대한 연구가 많이 이루어져 왔다¹⁸⁾. 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane(dppe)이 배워된 팔라듐(II) 착물, Pd(dppe)Cl₂은 butadiene의 카르복실화 반응에 의한 2-ethylidene-6-heptadienoic acid 합성에서 촉매로 사용되었으며¹⁹⁾, 7원 킬레이트고리를 형성하는 Ph₂P(CH₂)₄PPh₂(dppb)가 배워된 착물, Pd(dppb)Cl₂은 styrene의 카르복실화 반응에서 ethyl-3-phenylpropionate의 합성에 좋은 촉매로 사용되었다²⁰⁾. 특히 1,1-bis(diphenylphos-

phino)ferrocene이 배워된 Pd(dppe)Cl₂ 착물²¹⁾은 알킬 마그네슘 또는 알킬 아연과 할로젠화 유기화합물과의 반응에서 탄소-탄소 짝지움반응을 일으켜 *sec*-butyl 유도체가 합성되는 과정에서 좋은 촉매로 이용되기도 하였다²²⁾. 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane(dppe)이 배워된 니켈(II) 착물, [Ni(dppe)X₂]은 Grignard 시약과 할로젠화 아릴 또는 알킬의 탄소-탄소 짝지움반응에서 좋은 촉매로 알려져 있다¹⁷⁾. 1,3-bis(diphenylphosphino)propane(dppp)이 배워된 니켈(II) 착물, Ni(dppp)X₂도 유기합성에서 다양한 탄소-탄소 짝지움반응을 일으키는데 촉매로 이용된다²³⁾. 3-butenoic acid의 카르보닐화 반응에서 광학 활성의 디포스핀(S,S-chiraphos)이 배워된 니켈(II) 착물을 촉매로 이용하면 광학활성의 3-methyl succinic anhydride가 생성된다²⁴⁾. 최근에는 이와같은 다양한 니켈(II) 착물의 촉매효과를 이용하여 마그네슘과 함께 디할로젠화 알킬로부터 축합반응에 의해 고분자를 합성하기도 하였다²⁵⁾.

디포스핀이 배워된 전이금속 착물에서 킬레이트 고리수에 따른 촉매효과는 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane 보다 1,4-bis(diphenylphosphino)butane 리간드가 배워된 착물이 탄소-탄소 짝지움반응에서 촉매로서의 기능이 높다는 사실^{18(c)}이 알려져 있다.

이상과 같은 많은 연구 중에서 동일한 킬레이트 고리수를 가지고 전자적 효과가 서로 다른 착물을 합성하여 리간드의 전자적 특성에 따른 탄소-탄소 짝지움반응에서 착물의 촉매효과는 밝혀져 있지 않다. 뿐만 아니라 광학 활성의 특성을 지닌 촉매로서 중심 금속에 풍부한 전자를 가진 인(P) 원자가 결합하고 광학 분할을 용이하게 하는 리간드를 가진 착물의 합성이나 이들 착물의 촉매적 특성은 거의 연구되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 7원 킬레이트고리를 형성하며 광학 분할이 용이한 아미노포스핀을 합성하고, 이들이 배워된 전이금속 착물, [M(L)X₂](M=Pd, Ni; L=L₁, L₂, L₃, L₄; X=Cl, Br)을 합성한다. 합성된 착물에 Grignard 시약(RMgX)을 반응시킨 후 열해리 반응에 의한 탄소-탄소 짝지움반응과 축합반응에 영향을 주는 리간드의 효과를 규명하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약 및 측정

모든 실험은 질소기류 하에서 Vacuum line 과 Schlenk Technique에 의해 수행하였다. 합성에 사용한 ClPh₂, benzonitrile, 1,2-diaminoethane, 1,2-diaminopropane, 1,2-diaminocyclohexane, 1,2-diaminobenzene, triethylamine, PdCl₂, NiCl₂, NiBr₂, NiI₂, NiCl₂·6H₂O 등은 특급 시약을 사용하였으며, 모든 용매는 일반적인 방법²⁶⁾으로 정제한 후 질소기류 하에 보관하여 사용하였다.

합성된 모든 리간드 및 생성물은 다음의 기기들을 이용하여 측정, 확인하였다. NMR은 Bruker ARX 300 MHz로써, ¹H-, ¹³C-NMR 측정에서 기준물질은 TMS로 하고 CDCl₃을 용매로 하여 측정하였으며, ³¹P-NMR 측정에서 외부 기준물질은 85 % H₃PO₄로 하였다. 적외선 스펙트럼은 16PC FT-IR 적외선 분광광도계를 이용하여 4000~600 cm⁻¹ 범위에서는 KBr Disc로 측정하였으며, 특히 원적외선 영역인 600~200 cm⁻¹ 범위에서는 Nujol를 사용한 CsI 원판을 이용하였다. 전자흡수 스펙트럼은 Hitachi 320 UV/vis spectrophotometer로써, 원소분석(C, H, N)은 Perkin-Elmer Model 240으로써 분석하였다. 또한 GC/mass의 확인은 Hewlett Packard, 5890 II(GC) / 5971 A(mass) 모형을 사용하였으며 GC의 column은 HP-1 및 FFAP(Carbox 20)를 사용하였다.

2.2 Grignard 시약의 합성

PhMgBr의 합성; 일반적인 방법²⁷⁾에 따라 합성하였다. 먼저 냉각 환류장치에 THF 94.7 ml 와 Mg 1.335 g (55 mmol; 10 % 과량)을 넣는다. 20 분 정도 교반시켜 냉각시킨 후 bromobenzene(PhBr) 5.3 ml (50 mmol)를 반응시켜서 얻었다. 이때에 반응이 잘 진행되지 않으면 요오드(I₂)를 촉매로써 소량 가하면 반응이 잘 진행된다. 계속하여 24 시간 정도 반응시키고 생성된 용액(0.5 M)을 냉장고에서 보관하여 사용하였다.

PrMgBr, BuMgBr의 합성; 1-bromopropane (PrBr) 또는 1-bromobutane(BuBr)를 이용하여

유사한 방법으로 합성하였다.

2.3 착물의 합성

[Pd(L)Cl₂](L=L₁, L₂, L₃, L₄)과 [Ni(L)X₂](L=L₁, L₂; X=Cl, Br)은 알려진 방법²⁸⁾과 동일하게 합성하고 분광학적인 자료를 이용하여 구조를 확인한 후 사용하였다.

2.4 착물 [M(L)X₂]를 이용한 Grignard 시약의 탄소-탄소 짝지움반응

2.4.1 Grignard 시약의 농도변화 효과

0.0605 g [Pd(L₁)Cl₂] 착물(1×10⁻⁴ mol)을 20 ml CH₂Cl₂에 녹이고 -78 °C로 유지한 상태에서 교반시켜 용액을 충분히 냉각시킨다. 합성한 Grignard시약(PhMgBr) 표준액(0.5 M, solvent: THF) 0.2 ml(1×10⁻⁴ mol)를 소량씩 첨가한다. 이때에는 노란색의 혼합용액에서 유기금속시약이 가해지면서 점차 붉은색 용액으로 변한다. 반응시약을 모두 첨가한 후 0 °C에서 24 시간 동안 반응시켰다. 이때 용액은 검붉은색으로 변화된다. 반응용액을 가열 환류장치를 설치하여 80 °C에서 24 시간동안 가열 환류시켜 탄소-탄소 짝지움반응을 진행시켰다. 용액은 묽은 붉은색 용액과 검은색 고체가 혼합된 상태를 보인다. 반응이 끝난 용액을 저온에서 감압 농축하여 용매를 제거한 후, 에테르(diethylether)로써 추출하였다. 생성물은 표준시료(naphthalene, 1×10⁻⁴ mol)를 가하고 GC로 정량하였다. 동일한 방법으로 0.0605g[Pd(L₁)Cl₂] 착물(1×10⁻⁴ mol)에 Grignard시약(PhMgBr)을 0.4ml(2×10⁻⁴ mol), 1.0ml(5×10⁻⁴ mol), 2.0ml(1×10⁻³ mol), 4.0ml(2×10⁻³ mol), 8.0ml(4×10⁻³ mol)로 하여 각각 반응시켜서 그 결과를 확인하였다.

2.4.2 [Pd(L)Cl₂]와 Grignard 시약의 반응

0.0620 g [Pd(L₁)Cl₂] 착물(1×10⁻⁴ mol)과 합성한 Grignard 시약(PhMgBr) 표준액(0.5 M, solvent: THF) 4 ml(2×10⁻³ mol)를 이용하여 2.4.1의 반응과 동일하게 반응시켰다. 반응물 색의 변화는 2.4.1에서의 반응과 유사하다. 생성물은 표준시료(naphthalene, 1×10⁻⁴ mol)를 가하여 GC로써 정량하였다. PrMgBr, BuMgBr에 대한 반응도 동일하게 진행시켰다. 얻어진 생성물은 표준시료(n-decane, 1×10⁻⁴ mol)를 가하여 GC

로써 정량하였다.

[Pd(L₂)Cl₂], [Pd(L₃)Cl₂], [Pd(L₄)Cl₂]도 유사한 방법으로 Grignard 시약(RMgBr; R=Ph, Pr, Bu)을 이용하여 동일하게 반응시킨 후 GC로써 정량하였다.

2.4.3 [Ni(L)X₂]와 Grignard 시약의 반응

0.0558 g [Ni(L₁)Cl₂] 착물(1×10⁻⁴ mol)을 이용하여 2.4.1의 반응과 동일하게 반응시켰다. 이때에 반응물의 색은 연한 노란벽돌색을 보이다가 반응이 진행되면서 검붉은색으로 변화되었다. 탄소-탄소 짝지움반응이 완결되면 붉은 붉은색 용액과 검은색 고체가 혼합된 상태로 된다. 반응이 완료되면 H₂O로써 가수분해(hydrolysis) 시키고 에테르를 가하여 생성물을 추출한 후 표준시료(naphthalene, 1×10⁻⁴ mol)를 가하여 GC로써 정량하였다. PrMgBr, BuMgBr에 대한 반응도 동일하게 진행시키고, 얻어진 생성물은 표준시료(*n*-decane, 1×10⁻⁴ mol)를 가하여 GC로써 정량하였다.

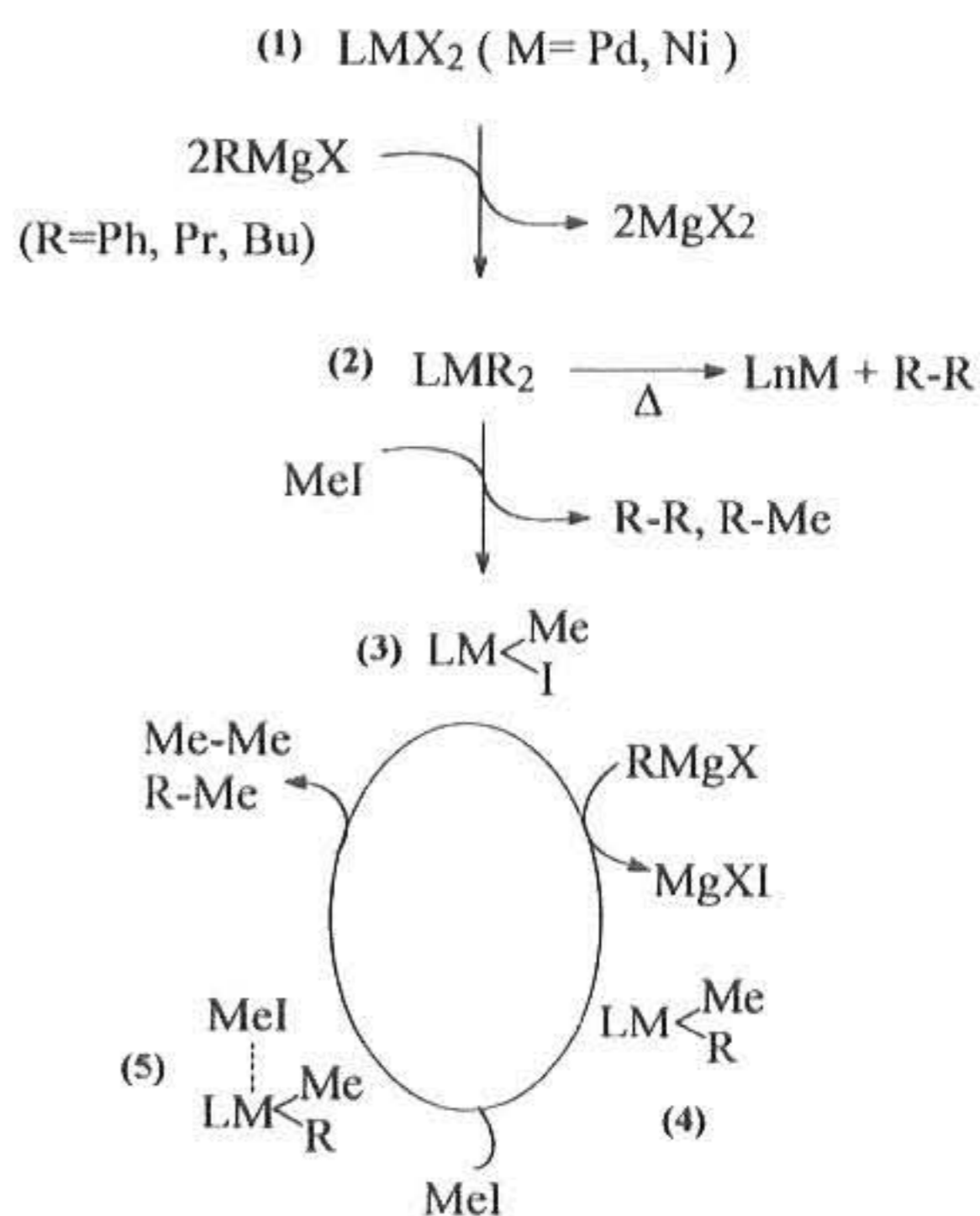
[Ni(L₂)Cl₂], [Ni(L₁)Br₂], [Ni(L₂)Br₂]도 유사한 방법으로 Grignard 시약(RMgBr; R=Ph, Pr, Bu)을 이용하여 동일하게 반응시킨 후 GC로써 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

아미노포스핀이 배워된 전이금속(니켈, 팔라듐) 착물을 촉매로 이용하여 Grignard 시약에 대한 탄소-탄소 짝지움 반응을 열해리 과정으로 조사하였다. 합성된 착물의 특성은 ¹H-, ¹³C-NMR 및 GC/mass로써 확인하였다. 촉매반응에서 생성물의 양과 금속에 결합된 주개원자(P)의 전자밀도나 착물의 안정성간의 상관성을 조사하였다.

Grignard 시약(RMgX)에서 R₁=phenyl, R₂=*n*-propyl, R₃=*n*-buthyl인 경우 GC/mass 스펙트럼 자료에서 mass의 최종 피크는 각각 R₁=154, R₂=86, R₃=114(m⁺/z)로 나타났다. 이들 분자량과 비교한다면 biphenyl, *n*-hexane, *n*-octane임을 확인할 수 있었다. 아울러 ¹H, ¹³C-NMR 스펙트럼의 측정 결과도 이를 뒷받침하였다. 따라서 탄소-탄소 짝지움반응에 의한

반응이 진행되어 R-R이 생성되었으며 이 결과는 Scheme 1의 도식^{7(b)}에 따라 반응이 이루어졌음이 발표된 문헌¹¹과 일치한다.



Scheme 1. cycle of catalytic reaction

Table 1. Yield(%) of biphenyl in C-C coupling between [Pd(L₁)Cl₂] and PhMgBr using thermolysis

mol of [Pd(L ₁)Cl ₂] (× 10 ⁻⁴ mol)	mol of PhMgBr (× 10 ⁻⁴ mol)	Yield(%) ^{a)} of biphenyl
1	0.5	4.41
1	1.0	7.48
1	2.5	16.84
1	10.0	23.35
1	20.0	92.03
1	40.0	92.14

a) 팔라듐(II) 착물의 농도([Pd(L₁)Cl₂]=1×10⁻⁴ mol)를 기준으로 한 %

Table 1에서는 Grignard 시약(PhMgBr)의 양을 변화시키면서 착물의 촉매적 활성을 조사하였다. 결과에서 알 수 있듯이 PhMgBr의 농도가 착물의 20 배인 2.0×10⁻³ mol을 사용하였을 때 최대의 촉매 효과를 나타내고 있다. 따라서 모든 실험에서 Grignard 시약(PhMgBr)의 양은 착물의 20 배 mol 비로 하여 반응시켰다.

Table 2에서는 [Pd(L)Cl₂] 착물과 PhMgBr의 반응에 의한 biphenyl 생성량을 나타내었는

데 L₁, L₂, L₃일때 수득률은 90 % 이상이였으며, L₄의 경우는 45.61 % 이었다.

Table 2. Yield(%) of biphenyl in C-C coupling between [Pd(L)Cl₂] and RMgBr using thermolysis compared with δ³¹P(ppm)

Catalyst	Yield(%) ^{a)}			δ ³¹ P (ppm)
	PhMgBr	PrMgBr	BuMgBr	
	4.96	trace	trace	
[Pd(L ₁)Cl ₂]	92.29	15.97	15.82	32.5
[Pd(L ₂)Cl ₂]	93.35	16.83	17.01	34.1
[Pd(L ₃)Cl ₂]	91.28	7.33	6.03	65.8
[Pd(L ₄)Cl ₂]	45.64	0.70	0.70	79.4

a) 팔라듐(II) 착물의 농도를 기준으로한 %
 b) [Pd(L)Cl₂]=1×10⁻⁴ mol, RMgBr=2×10⁻³ mol

Table 2에서 나타난 탄소-탄소 짝지움반응에서 생성물의 양은 L₁에서 L₄로 가면서 감소되었다. 이것은 [Pd(L)Cl₂]의 ³¹P-NMR 자료에서 아미노포스핀이 갖는 주개 원자(P)의 δ³¹P(ppm) 값이 L₁=32.5, L₂=34.1, L₃=65.8, L₄=79.4의 변화와 좋은 상관성을 나타낸다. 아미노포스핀 리간드의 골격에 있는 디아민의 중심부분이 L₁=ethane, L₂=i-propane, L₃= cyclohexane, 그리고 L₄는 phenyl로 되어 있다. 따라서 L₁~L₃까지는 비교적 높은 수율을 나타내지만 phenyl인 L₄는 수율이 낮는데 이는 sp² 탄소의 유발효과에 의해서 인의 σ-전자주개 효과가 약하게 작용한 것으로 생각되며 ³¹P-NMR의 Δδ와도 일치한다. 이러한 사실로 미루어 볼 때 탄소-탄소 짝지움반응이 진행되기 위해서는 Scheme 1에서와 같이 M-X의 결합이 해리되고 Grignard 시약의 R 기가 결합되어 M-R이 생성되는 중간단계 착물(2)을 거치게 되며, 그 생성량이 많을수록 R-R의 생성량이 많게 된다. 이러한 사실은 L₁ 리간드를 기준으로 설명하자면 인 원자의 전자 밀도가 클수록 금속과 인 원자간의 결합세기가 강하므로 *trans*-영향으로 M-X의 결합세기가 약하게 될 것이며 M-R이 형성된 착물(2)이 많이 생성된다. 결론적으로 인의 전자 밀도가 가장 높은 [Pd(L₁)Cl₂]의 경우에서 탄소-탄소 짝지움반응의 생성량이 가장 많다고 설명할 수 있다. 따라서 열해리 반응을 통한 탄소-탄소 짝지움반응은 M-X의 해리에 의하여 생성량이 결정된

다고 볼 수 있으며 M-X의 결합세기는 *trans*-영향을 유발시키는 인 원자에 치환된 화학종에 의존한다. 이것은 ³¹P-NMR의 자료해석에서 나타난 인 원자의 전자밀도의 경향성과 잘 일치한다.

[Pd(L₁)Cl₂]에 Grignard 시약(RMgX)의 R 기를 다르게 하여 반응시킨 후 얻어진 생성량은 R이 phenyl, n-propyl 또는 n-butyl로 바뀌면서 크게 감소하였다. 이러한 사실은 입체적 관점에서 금속에 phenyl이 결합된 경우의 금속과 β 탄소의 수소간의 거리에 비하여 n-alkane이 금속에 결합하면 β 탄소의 수소가 금속과 더 가까워서 M-H 결합이 쉬우므로 β-elimination이 일어나 alkene이 생성되는 부산물의 양이 증가되므로 골격의 변화없이 생성되는 탄소-탄소 짝지움반응의 생성량이 크게 줄었을 것으로 생각되며 이는 일반적 사실²²과 일치한다.

Table 3은 7원 고리를 형성하는 L₁과 L₂가 결합된 니켈(II) 착물, [Ni(L)X₂](L=L₁, L₂; X=Cl, Br)에 Grignard 시약(RMgX)을 반응시킨 후 열해리 반응으로 얻은 biphenyl 생성물의 양을 GC로 정량하여 수록하였다.

Table 3. Yield(%) of biphenyl in C-C coupling between [Ni(L)X₂] and RMgBr using thermolysis

Catalyst	Yield(%) ^{a)}		
	PhMgBr	PrMgBr	BuMgBr
[Ni(L ₁)Cl ₂]	34.70	9.10	9.19
[Ni(L ₂)Cl ₂]	19.05	6.56	6.65
[Ni(L ₁)Br ₂]	62.64	21.49	19.56
[Ni(L ₂)Br ₂]	31.87	20.02	17.01

a) 니켈(II) 착물의 농도를 기준으로한 %
 b) [Ni(L)X₂]=1×10⁻⁴ mol, RMgBr=2×10⁻³ mol

Table 2와 Table 3에서 리간드 L₁이 결합된 [Pd(L₁)Cl₂]와 [Ni(L₁)Cl₂]의 생성량을 비교하면 니켈(II) 착물에서 얻어진 생성량이 훨씬 적었다. ³¹P-NMR 스펙트럼에서 [Pd(L₁)Cl₂]의 δ³¹P(ppm)은 32.5 ppm이지만 [Ni(L₁)Cl₂]의 경우 42.9 ppm으로서 니켈(II) 금속과 인 원자간의 공유결합성이 팔라듐(II) 금속과 인 원자간의 결합성에 비하여 더 약하므로 니켈(II) 착물에서 리간드의 유동성이 더 클 것으로 생각된다.

따라서 니켈(II) 착물에서는 리간드에 의한 입체장애가 크게 작용하여 M-R이 형성된 착물(2)의 생성량이 상대적으로 적어지므로 탄소-탄소 짝지움반응의 생성량이 감소하였다고 생각된다. 아울러 이러한 현상은 L₁과 L₂가 결합된 착물의 경우에 나타난 생성량의 상대적 비교에서도 입체장애 효과를 확인할 수 있는데, 팔라듐(II) 착물에서는 L₁의 경우와 L₂의 경우에서 생성량이 비슷하면서 L₂의 경우에서 약간 더 많은데 비하여 니켈(II) 착물의 경우에는 L₂의 경우에서 훨씬 적게 나타났다. 즉 팔라듐(II) 착물에서는 methyl기가 안정한 형태로 유지되어 입체장애로서 큰 작용을 못하고 니켈(II) 착물에서는 리간드가 보다 유동적이므로 큰 입체장애로 작용하여 생성량이 많이 감소하였음을 알 수 있었다.

아울러 니켈(II) 착물에 반응시킨 Grignard 시약에서 R이 phenyl에서 n-propyl 또는 n-butyl로 변함에 따라 alkane 자체의 반응성 때문에 생성량이 감소되지만 팔라듐(II) 착물의 경우처럼 크게 감소되지 않음을 알 수 있다. 이것은 팔라듐(II) 이온 보다 니켈(II) 이온이 Hard 하여 β-elimination에 의한 M-H의 생성이 어렵기 때문으로 생각된다. 또한 Table 3을 보면 착물의 할로젠 원자가 Cl에서 Br로 달라짐에 따라 생성량이 많이 증가하였음을 알 수 있다. 이 사실은 상대적으로 Soft한 Br이 Cl 보다 해리가 많이 일어나므로 착물(2)이 많이 생겼을 것이며 얻어지는 생성량 역시 많이 나타난다고 볼 수 있다.

4. 결론

7원 고리를 형성하는 아미노포스핀이 결합된 팔라듐(II) 착물, [Pd(L)Cl₂](L=L₁, L₂, L₃, L₄) 및 니켈(II) 착물, [Ni(L)X₂](L=L₁, L₂; X=Cl, Br)을 합성하였다. 합성된 착물에 Grignard 시약(RMgX; R=phenyl, propyl, butyl)을 반응시킨 후 열해리 반응을 통한 탄소-탄소 짝지움반응으로 biphenyl, n-hexane, n-octane을 얻었다.

탄소-탄소 짝지움반응은 RMgX의 농도가 착물의 20 배를 사용하였을 때 최대의 촉매 효

과를 나타내고 있다. 그리고 전이금속 착물, [M(L)Cl₂](M=Pd, Ni)의 촉매효과에서는 착물의 구조가 촉매효과에 영향을 주는 것으로 확인되었으며, 아미노포스핀 리간드내의 인원자와 금속 간에 결합력이 강할수록 좋은 촉매 작용을 나타내었다. 중심금속이 다르고 동일한 구조를 가진 전이금속 착물에서는 hard한 중심금속인 니켈(II)인 경우보다 soft한 중심금속인 팔라듐(II)의 경우에서 탄소-탄소 짝지움 반응에 대한 생성량이 높았다. 동일한 리간드가 배워된 전이금속 착물인 [Ni(L)X₂]로써 한자리 리간드, X에 따른 촉매반응성을 조사한 결과에서는 Cl이 결합된 착물 보다 해리되기 쉬운 작용기로 알려진 Br이 결합된 착물에서 더 좋은 촉매효과를 보였다.

후 기

본 연구는 상주대학교의 지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Strukul, G.; Michelin, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 7563.
- 2) (a) Trost, B. M.; Romero, D. L.; Rise, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4268; (b) Trost, B. M.; Tanoury, G. J.; Lautens, M.; Chan, C.; MacPherson, D. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4255.
- 3) (a) Matteoli, U.; Scrivanti, A.; Paganelli, S. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *476*, 145; (b) Strukul, G.; Michelin, R.A. *J. Am. Chem. Chemmun.* **1984**, 1538; (c) Davies, J. A.; Hertley, F. R.; Murray, S. G. *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2299.
- 4) (a) Piet W. N. M. van Leeuwen; Cees F. Roobeek; Harry van der Heijden *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 12117; (b) Mandai, T.; Matsumoto, T.; Tsujiguchi, Y.; Matsuoka, S.; Tsuji, J. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *473*, 343.
- 5) (a) Hidai, M.; Kudo, K.; Sato, M.; Uchida, Y. *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *33*, 393; (b) Loar, M. K.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 4174; (c)

- Gillie, A.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 4933.
- 6) (a) Guram, A. S.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7901; (b) Paul, F.; Patt, J.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 5969.
- 7) (a) Tsuji, J. "Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1975**; (b) Swan, J. M.; Black, D. St. C. "Organometallics in Organic Synthesis", Chapman and Hall, London **1974**.
- 8) (a) Malatesta, L.; Angoletta, M. *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1186; (b) Coulson, D. R. *Inorg. Synth.*, **1972**, *13*, 121.
- 9) Booth, G.; Chatt, J. *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 634.
- 10) (a) Hidai, M.; Kudo, K.; Sato, M.; Uchida, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1973**, *46*, 2820; (b) Murahashi, S. I.; Naota, T.; Nakajima, Y. *J. Org. Chem.*, **1986**, *51*, 898.
- 11) (A) Tatsumi, K.; Hoffmann, R.; Yamamoto, A.; Stille, J. K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1981**, *54*, 1857.
- 12) Burmeister, J. L.; Basolo, F. *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 1587.
- 13) Bitter, K.; Von Kutepow, N.; Neubauer, D.; Reis, H. *Angew. Chem. Letter, Ed., Eng.*, **1968**, *7*, 329.
- 14) Yamamura, M.; Moritani, I.; Murahashi, S. *J. Organomet. Chem.*, **1975**, *91*, C39.
- 15) Kanai, H.; Kushi, K.; Sakanoue, K.; Kiahimoto, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, *53*, 2711.
- 16) Kanai, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 203.
- 17) (a) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 4374; (b) Conniu, R.; Masse, J. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 144.
- 18) (a) Coco, S.; Espinet, P. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *484*, 113; (b) Fang, Z. G.; Low, P. M. N.; Ng, S. C.; Andy Hor, T. S. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *483*, 17; (c) Camalli, M.; Caruso, F.; Chaloupke, S.; Leber, E. M.; Rimml, H.; Venanzi, L. M. *Helvetica Chimica Acta*, **1990**, *73*, 2263. and ref. cit. therein.
- 19) Sasaki, Y.; Inoue, Y.; Hashimoto, H. *Chem. Commun.*, **1976**, 605.
- 20) Sugi, Y.; Bend, K.; Shin, *Chem. Letter, Ind.*, (London) **1975**, 397.
- 21) Hayashi, T.; Konishi, M.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 1871.
- 22) Hayashi, T.; Konishi, M.; Fukushima, M.; Mise, T.; Kagotani, M.; Tajika, M.; Kumada, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 180.
- 23) WilKinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W.; Jolly, P. W. "Comprehensive Organometallic Chemistry" New York; Pergamon press Vol 8, p.713.
- 24) Yamamoto, T.; Sano, K.; Yamamoto, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1092.
- 25) (a) Kubota, Y.; Takeuchi, K.; Hanaoka, T.; Sugi, Y. *J. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, *67*, 563; (b) Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z.; Nakamura, T. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 1214.
- 26) Riddick, J. A.; Bunger, W. B. "Organic Solvent" John Wiley and Sons, **1970**, *3*, 606.
- 27) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kiso, Y.; Zembayashi, M.; Fujaoka, A.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Minato, A.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, *49(7)*, 1958.
- 28) (a) Jung, M. J.; Park, S. K.; Jung, M. H.; Kim, B. G. Doh, M. K. *J. Korean Chem. Soc.*, **1994**, *38*, 288; (b) Kim, B. G.; Yang, K.; Jung, M. J.; Lee, B. W.; Doh, M. K. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1997**, *18*, 1162.

(2003년 10월24일 접수, 2004년 2월20일 채택)